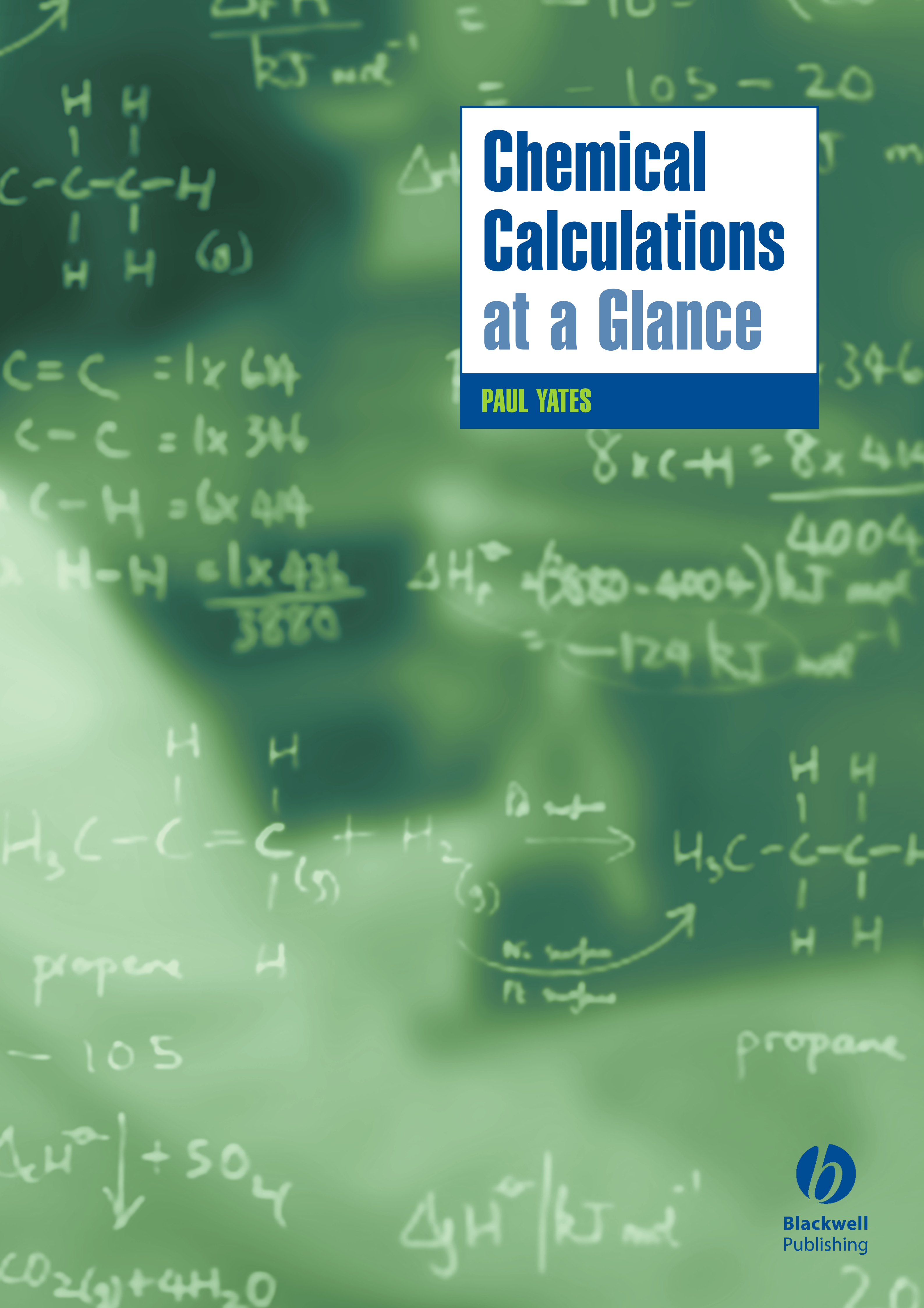


Chemical Calculations at a Glance

PAUL YATES

Blackwell Publishing

Chemical Calculations at a Glance

Chemical Calculations at a Glance

Paul Yates

Blackwell
Publishing

© 2005 Blackwell Publishing Ltd

Editorial offices:
Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK
Tel: +44 (0)1865 776868
Blackwell Publishing Inc., 350 Main Street, Malden, MA 02148-5020, USA
Tel: +1 781 388 8250
Blackwell Publishing Asia Pty Ltd, 550 Swanston Street, Carlton, Victoria 3053, Australia
Tel: +61 (0)3 8359 1011

The right of the Author to be identified as the Author of this Work has been asserted in accordance with the Copyright, Designs and Patents Act 1988.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, except as permitted by the UK Copyright, Designs and Patents Act 1988, without the prior permission of the publisher.

First published 2005 by Blackwell Publishing Ltd

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data
Yates, Paul.
Chemical calculations at a glance / Paul Yates. – 1st ed.
p. cm.
Includes index.
ISBN 1-4051-1871-7 (pbk. : alk. paper)
1. Chemistry – Mathematics. I. Title.

QD39.3.M3Y382 2005
540′.1′51 – dc22 2004019623

ISBN 1-4051-1871-7

A catalogue record for this title is available from the British Library

Set in 10/11 pt Times
by TechBooks, New Delhi, India
Printed and bound in India
by Replika Press Pvt. Ltd, Kundli

The publisher's policy is to use permanent paper from mills that operate a sustainable forestry policy, and which has been manufactured from pulp processed using acid-free and elementary chlorine-free practices. Furthermore, the publisher ensures that the text paper and cover board used have met acceptable environmental accreditation standards.

For further information on Blackwell Publishing, visit our website:
www.blackwellpublishing.com

Contents

Preface		vii
Acknowledgements		viii
A	**Introductory Skills**	1
1	Rules of Indices	2
2	Scientific Notation	4
3	Units	6
4	Significant Figures and Decimal Places	10
B	**Handling Data**	13
5	Calculated Quantities	14
6	Uncertainties	18
7	Maximum Possible Error	20
8	Maximum Probable Error	22
9	Simple Statistics	26
10	The *t*-Statistic	30
C	**Algebra**	33
11	Precedence	34
12	Fractions	38
13	Inequalities	42
14	Rearranging Equations	46
15	Ratios and Proportionality	48
16	Factorials	50
D	**Functions**	53
17	Functions of a Single Variable	54
18	Functions of Many Variables	58
19	Natural Logarithms	62
20	Logarithms to Base 10	66
21	The Exponential Function	68
22	Inverse Functions	72
23	The Equation of a Straight Line	74
24	Quadratic Equations	80
25	Sequences and Series	84
E	**Spatial Mathematics**	87
26	Trigonometry	88
27	Inverse Trigonometric Functions	92
28	Coordinate Geometry	96
29	Vectors	102
30	Vector Multiplication	106
31	Complex Numbers	110
F	**Calculus**	113
32	The Derivative	114
33	Differentiation	118
34	Differentiation of Functions	122
35	Differentiating Combinations of Functions	126
36	Higher-Order Differentiation	130
37	Stationary Points	134
38	Partial Differentiation	138
39	Integration	144

40 Integration of Functions 148
41 Integration Techniques 152

G Appendices 159
1 SI Prefixes 160
2 SI Unit Conversions 160
3 Non-SI Units 160
4 Values of Physical Constants 161
5 Table of *t*-Values 161

H Solutions to Problems 163

Index 191

Preface

Why this book? I realise that I probably only have a few seconds to answer this question before you decide whether to read any further, so here are two points which summarise the philosophy behind it.

The first is that wherever possible the mathematics is presented through the use of actual chemical examples. I firmly believe that this is much more valuable than using abstract problems. The end of chapter questions all contain traditional problems using x and y, but then go on to explore chemistry using the wealth of symbols to be found in physical chemistry textbooks.

Second, at the end of the book you will find outline solutions to all the problems, rather than just the final answers. Again, I believe this is vital for making this a book that can be used by students, whether or not an instructor is present.

I have aimed this book at the student with GCSE mathematics who has embarked upon a degree in chemistry. The mathematics required, particularly in physical chemistry, may seem daunting. My intention is to provide a reference that can be used for assistance at any point during the chemistry degree, but particularly in the first year.

In places I have gone for a clear workable approach, rather than being mathematically rigorous. I hope that any mathematicians who happen to read this book will forgive me for this.

Acknowledgements

I would like to thank Paul Sayer at Blackwell Publishers for suggesting that I start this project, for his encouragement and his faith in my ability to complete the work. Former students in the School of Chemistry and Physics at Keele University gave me much inspiration for the material contained in this book and convinced me of the value of this approach. Finally thanks go to Julie, Catherine and Christopher for their support and encouragement and constant belief in me.

Paul Yates
Keele
July 2004

SECTION

A

Introductory Skills

1. Rules of Indices

An index (plural indices) is simply the power to which a number is raised. For example, x^2 is said to have an index of 2; the index of x^6 is 6. When numbers involving indices to the same base are combined, a set of simple rules is obeyed as follows:

$$x^m \times x^n = x^{m+n} \qquad \text{for example, } x^3 \times x^2 = x^{3+2} = x^5 \quad \text{or} \quad 3^4 \times 3^5 = 3^{4+5} = 3^9 = 19\,683$$

$$\frac{x^m}{x^n} = x^{m-n} \qquad \text{for example, } \frac{x^6}{x^4} = x^{6-4} = x^2 \quad \text{or} \quad \frac{8^4}{8^3} = 8^{4-3} = 8^1 = 8$$

$$\left(x^m\right)^n = x^{mn} \qquad \text{for example, } \left(x^2\right)^3 = x^{2\times 3} = x^6 \quad \text{or} \quad \left(2^3\right)^2 = 2^{3\times 2} = 2^6 = 64$$

$$x^0 = 1 \qquad \text{for example, } a^0 = 1 \quad \text{or} \quad 5^0 = 1$$

$$\frac{1}{x^n} = x^{-n} \qquad \text{for example, } \frac{1}{x^3} = x^{-3} \quad \text{or} \quad \frac{1}{3^2} = 3^{-2}$$

$$x^{1/n} = \sqrt[n]{x} \qquad \text{for example, } x^{1/2} = \sqrt{x} \quad \text{or} \quad x^{1/3} = \sqrt[3]{x}$$

As well as the negative index shown above, it is also possible to have fractional indices. Terms such as $x^{5/2}$, $x^{-3.6}$ and $3^{4.2}$ are valid.

Expressions involving indices can be evaluated on a calculator using the x^y key. For example, to calculate 3.4^3 you would input 3.4, then press x^y, input 3, and then press the = key to give 39.304.

Reaction between Hydrogen and Iodine

Indices frequently occur in chemistry in expressions for equilibrium and rate constants that involve concentrations. The concentration of a species is normally shown in square brackets, such as [HCl], and is expressed in units of mol dm^{-3}.

For the chemical reaction between hydrogen gas and solid iodine to give hydrogen iodide, represented by the reaction

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

the equilibrium constant K is given by the expression

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

In the special case where $[H_2] = [I_2]$, the expression becomes

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][H_2]} = \frac{[HI]^2}{[H_2]^2} = [HI]^2[H_2]^{-2}$$

The rate of the forward reaction in the above equilibrium is given by

$$Rate = k[H_2][I_2]$$

This is said to be first order in H_2 and first order in I_2. The reverse rate is given by

$$Rate = k[HI]^2$$

and is said to be second order in HI. Thus in a rate equation, the order of each reactant is simply the index of its concentration in the expression. The overall order is simply the sum of all the indices in the expression, in this case 2 for both forward and reverse reactions.

Questions

1. Simplify the following expressions involving indices as far as possible:
   (a) $a^3 \times a^5$
   (b) $x^2 \times x^6$
   (c) $y^4 \times y^3$
   (d) b^6/b^3
   (e) x^{10}/x^2

2. Simplify the following expressions involving indices as far as possible:
   (a) $(c^4)^3$
   (b) z^0
   (c) $1/y^4$
   (d) $x^5 \times x^{-5}$
   (e) x^{-2}/x^{-3}

3. Give the order with respect to each reactant, and the overall order, in each of the following rate equations:
   (a) $Rate = k[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2}$
   (b) $Rate = k[\mathrm{BrO_3}^-][\mathrm{Br}^-][\mathrm{H}^+]^2$
   (c) $Rate = k[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{Cl_2}]$

4. Simplify the rate equation

$$Rate = k[\mathrm{H_2O_2}][\mathrm{H}^+][\mathrm{Br}^-]$$

   in the case when $[\mathrm{H}^+] = [\mathrm{Br}^-]$.

5. The acid dissociation constant for the equilibrium

$$\mathrm{H_2CO_{3(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{H^+_{(aq)}} + \mathrm{HCO_3}^-{}_{\mathrm{(aq)}}$$

   is given by

$$K_a = \frac{[\mathrm{H}^+][\mathrm{HCO_3}^-]}{[\mathrm{H_2CO_3}]}$$

   Simplify this expression by considering the relationship between $[\mathrm{H}^+]$ and $[\mathrm{HCO_3}^-]$.

2. Scientific Notation

Scientific notation is frequently used in chemistry where we encounter both very small and very large quantities. Examples include a wavelength of 1.54×10^{-10} m and the value of Planck's constant 6.63×10^{-34} J s. The common feature of these values is that they consist of a number between 1 and 10 multiplied by a power of 10. This is true of any number expressed in scientific notation.

Powers of 10

The usual notation for powers of 10 is:

$$10^1 = 10$$
$$10^2 = 10 \times 10 = 100$$
$$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1000$$
$$10^4 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10\,000$$

and so on. In general, 10^n is equal to the number written as 1 followed by n zeros.

The value of n may also be negative. For example, $10^{-n} = 1/10^n$, as shown in Chapter 1. In this case we have

$$10^{-1} = 0.1$$
$$10^{-2} = 0.01$$
$$10^{-3} = 0.001$$
$$10^{-4} = 0.0001$$

and so on. In general, 10^{-n} is equal to the number written as 1 in the nth decimal place.

Interpreting scientific notation

It follows from the above that the number written as

$$3.67 \times 10^3 = 3.67 \times 1000 = 3670$$

and that

$$8.382 \times 10^6 = 8.382 \times 1\,000\,000 = 8\,382\,000$$

Also

$$2.9 \times 10^{-2} = 2.9 \times 0.01 = 0.029$$

and

$$6.397 \times 10^{-7} = 6.397 \times 0.000\,000\,1 = 0.000\,000\,639\,7$$

Converting to scientific notation

Suppose we have the number 8352. First we need to write the appropriate number between 1 and 10, which is 8.352. This number needs to be multiplied by 1000 or 10^3 to give the original value. So in scientific notation we write this as 8.352×10^3.

Now consider 0.000 004 39. The appropriate number between 1 and 10 is 4.39. To give the original answer we need to multiply by 0.000 001 or 10^{-6}. So in scientific notation this is given as 4.39×10^{-6}.

A quick way of making such transitions is to note that in the first case the decimal point has moved 3 places to the left, so the appropriate power of 10 is 3. In the second, the decimal point has moved 6 places to the right, so the appropriate power of 10 is −6.

Chemical examples

The speed of light in a vacuum can be quoted as $2.997\,924\,58 \times 10^8$ m s^{-1}. This can be evaluated as $2.997\,924\,58 \times 100\,000\,000$ m s^{-1}, which gives 299 792 458 m s^{-1}.

The helium spectrum contains a line with a wavelength of 2058.2 nm. This can be written as 2058.2×10^{-9} m (see Appendix 1), or $2058.2 \times 0.000\,000\,001$ m, which equates to 0.000 002 058 2 m.

The viscosity of carbon dioxide at 575.15 K has been measured as 0.000 268 2 p. In scientific notation we would write this as 2.682 p, realising that we need to include a factor of 0.0001 or 10^{-4} to correctly scale this. The value could thus be quoted as 2.682×10^{-4} p.

A wavenumber spacing of 1 cm^{-1} is equivalent to a difference in energy of 0.000 123 984 eV. This can be written as $1.239\,84 \times 0.0001$ eV or $1.239\,84 \times 10^{-4}$ eV.

Questions

1. Write the following physical constants without using powers of 10:
   (a) $F = 9.649 \times 10^4$ C mol^{-1}
   (b) $R = 1.097 \times 10^7$ m^{-1}
   (c) $\mu_o = 12.57 \times 10^{-7}$ N A^{-2}
   (d) $a_o = 5.292 \times 10^{-11}$ m
   (e) $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s

2. Rewrite the following physical constants in scientific notation:
   (a) $e = 0.1602 \times 10^{-18}$ C
   (b) $E_h = 4360 \times 10^{-22}$ J
   (c) $m_e = 0.009\,109 \times 10^{-28}$ kg
   (d) $N_A = 602.2 \times 10^{21}$ mol^{-1}
   (e) $R = 0.000\,831\,4 \times 10^4$ J K^{-1} mol^{-1}

3. Write the following quantities without using powers of 10:
   (a) 9.4×10^{-5} bar
   (b) 3.72×10^{-2} cm
   (c) 1.8×10^{-4} MHz
   (d) 1.95×10^{-3} kJ mol^{-1}
   (e) 7.19×10^4 s^{-1}

4. Write the following quantities using scientific notation:
   (a) 0.0417 nm
   (b) 352 s
   (c) 2519 m s^{-1}
   (d) 0.076 kJ mol^{-1}
   (e) 579 eV

3. Units

Units are one of the most important, yet frequently forgotten, elements of physical quantities. Typically in physical chemistry we are concerned with measurement; we might talk about a mass of 5.72 g, a concentration of 0.15 mol dm^{-3}, or a wavelength of 560 nm. These quantities are very different from a mass of 5.72 kg, a concentration of 0.15 mmol dm^{-3}, or a wavelength of 560 pm, even though the same number is involved.

Physical quantities

A physical quantity, in other words something that we can measure, is made up of a number combined with its unit. Normally in chemistry these units are taken from the Système International, know as SI for short. Appendix 2 gives the commonly used SI units in chemistry in terms of these base units.

Prefixes

A unit may be prefixed with one of the symbols shown in Appendix 1, each of which represents a different power of 10. This allows us to concisely represent quantities of widely different magnitudes. For example, the length 0.154 nm is the same as 0.154×10^{-9} m; this is the same as 1.54×10^{-10} m.

Converting units

Occasionally SI units are not convenient, or we are working in an area which has traditionally used a different set of units. Then we need to be able to convert between different sets of units. To do this we simply use the appropriate conversion factors and apply the standard rules of mathematics. Some of these units are given in Appendix 3.

Combining units

If we need to calculate a quantity by combining two other quantities, we simply treat the units in the same way as their associated numbers.

Tables and graphs

Quantities which appear as table headings or axis labels on graphs are represented with the symbol for that quantity divided by its unit, for example, V/cm^3. This then allows the entry in the table or the point on the graph to be read as a pure number.

The gas constant

This constant, symbol R, is normally expressed as 8.314 J K^{-1} mol^{-1}. However, there are occasions when it is easier to use when expressed in units of dm^3 atm K^{-1} mol^{-1}. Comparison of the units shows that we need to find the conversion factor between J and dm^3 atm, as the units K^{-1} mol^{-1} are the same in both cases. Start by establishing that:

$$\begin{aligned} 1\,\text{atm} &= 101\,325\,\text{Pa} \quad \text{(Appendix 3)} \\ 1\,\text{Pa} &= 1\text{N}\,\text{m}^{-2} \quad \text{(Appendix 2)} \\ 1\,\text{J} &= 1\,\text{N}\,\text{m} \quad \text{(Appendix 2)} \end{aligned}$$

and also that

$$\begin{aligned} 1\,\text{dm} &= 10^{-1}\,\text{m} \quad \text{(Appendix 1)} \\ 1\,\text{dm}^3 &= (10^{-1}\,\text{m})^3 \\ &= 10^{-3}\,\text{m}^3 \end{aligned}$$

Successive substitutions give:

$$\begin{aligned} R &= 8.314\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \\ &= 8.314\,\mathrm{N\,m\,K^{-1}\,mol^{-1}} \\ &= 8.314\,(\mathrm{Pa\,m^2})\,\mathrm{m\,K^{-1}\,mol^{-1}} \\ &= 8.314\,(\mathrm{atm}/101\,325)\,(\mathrm{m^2})\,\mathrm{m\,K^{-1}\,mol^{-1}} \\ &= 8.314\,(\mathrm{atm}/101\,325)\,\mathrm{m^3\,K^{-1}\,mol^{-1}} \\ &= 8.314\,(\mathrm{atm}/101\,325)\,10^3\,\mathrm{dm^3\,K^{-1}\,mol^{-1}} \\ &= 0.082\,06\,\mathrm{dm^3\,atm\,K^{-1}\,mol^{-1}} \end{aligned}$$

Calculating a wavelength

The equation to calculate the wavelength λ associated with a particle of mass m moving with a velocity v is given by

$$\lambda = h/mv$$

The quantity h is Planck's constant, 6.63×10^{-34} J s. This and other physical constants are listed in Appendix 4.

Suppose that an electron of mass $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg has velocity $v = 2.42 \times 10^6$ m s^{-1}, then

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}}{9.11 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg} \times 2.42 \times 10^6\,\mathrm{m\,s^{-1}}}$$

From Appendix 2, 1 J = 1 N m = 1 kg m^2 s^{-2}, so that

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-2}\,s}}{9.11 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg} \times 2.42 \times 10^6\,\mathrm{m\,s^{-1}}}$$

The numerical part is easily evaluated using a calculator, while most of the units cancel to give $\lambda = 3.01 \times 10^{-10}$ m, which has the units we would expect for wavelength.

Boiling points and enthalpies of vaporisation

The following table shows the boiling point, T_b, of benzene and trichloromethane, along with their enthalpies of vaporisation:

	T_b/K	$\Delta_{vap}H$/kJ mol^{-1}
C_6H_6	353	30.8
$CHCl_3$	334	29.4

To interpret such a table, simply equate a table entry with its column heading. For example, for $CHCl_3$ the table gives

$$\Delta_{vap}H/\mathrm{kJ\,mol^{-1}} = 29.4$$

Multiplying both sides of this equation by the units kJ mol^{-1} gives $\Delta_{vap}H = 29.4$ kJ mol^{-1}.

Kinetics of N_2O_5 decomposition

The graph (Fig. 3.1) has the slight complication that the [N_2O_5] values are all multiplied by a constant. However, the procedure is just the same as in the table above, so for the fourth point from the left

$$[N_2O_5]/10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}} = 360$$

i.e. the axis label equal to the pure number represented by the point. Then by multiplying both sides by 10^{-3} mol dm^{-3}

$$\begin{aligned} [N_2O_5] &= 360 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} \\ &= 0.360\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} \end{aligned}$$

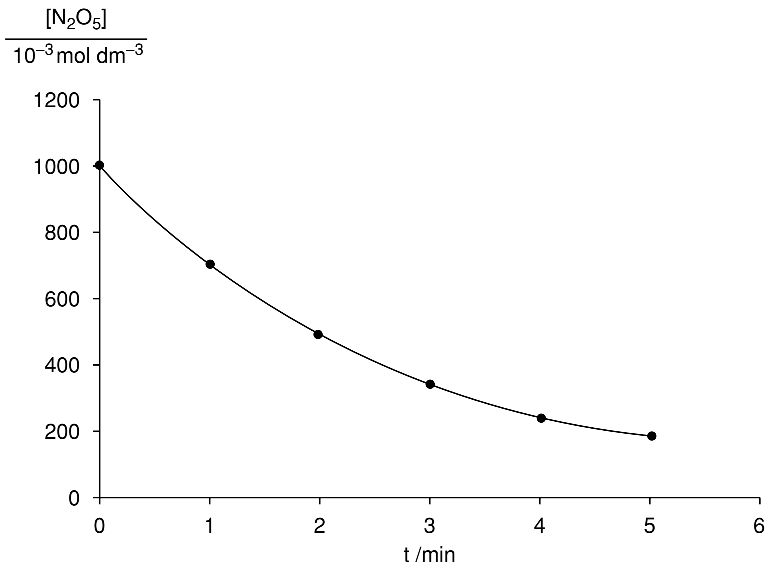


Figure 3.1 Graph of N_2O_5 concentration $[N_2O_5]$ against time t during decomposition

Questions

To successfully answer the questions in this chapter you will also have to make use of the information contained in Appendices 1, 2 and 3.

1. Write the following quantities using powers of 10:
   (a) 54.2 mg
   (b) 1.47 aJ
   (c) 3.62 MW
   (d) 4.18 kJ mol^{-1}
   (e) 589 nm

2. Write the following quantities using appropriate prefixes:
   (a) 3.0×10^8 m s^{-1}
   (b) 101 325 Pa
   (c) 1.543×10^{-10} m
   (d) 1.68×10^2 kg m^{-3}
   (e) 7.216×10^{-4} mol dm^{-3}

3. Convert the following quantities to the units shown:
   (a) 1.082 g cm^{-3} to kg m^{-3}
   (b) 135 kPa to N cm^{-2} (1 Pa = 1 N m^{-2})
   (c) 5.03 mmol dm^{-3} to mol m^{-3}
   (d) 9.81 m s^{-2} to cm ms^{-2}
   (e) 1.47 kJ mol^{-1} to J mmol^{-1}

4. Convert the following quantities to the SI units shown:
   (a) 4.28 Å to pm
   (b) 54.71 kcal to kJ
   (c) 3.6 atm to kPa
   (d) 2.91E_h to J
   (e) 3.21a_0 to nm

5. Express the results of the following calculations in appropriate SI units:
   (a) 5.62 g $\times$ 4.19 m s^{-2}
   (b) 4.31 kN/10.46 m^2
   (c) 2.118×10^{-3}J/3.119$\times$ 10^{-8} C
   (d) 6.63×10^{-34} J s $\times$ 3×10^8 m s^{-1}/909 nm
   (e) 4.16×10^3 Pa $\times$ 2.14×10^{-2} m^3

6. The following pairs of labels could be used in either a table or on a graph. In each case state how the label should be changed (if at all) in order to represent the data correctly.
   (a) p(Pa); T(K)
   (b) t/sec; $c/\text{mol dm}^{-3}$
   (c) $c/\text{mol per dm}^3$; $\rho/\text{g cm}^{-3}$
   (d) $\frac{1}{c/\text{mol dm}^{-3}}$; t/s
   (e) $\frac{n_i}{n_j}$; $T/\text{K}(\times 10^3)$

4. Significant Figures and Decimal Places

In reality, instead of significant figures and decimal places we should talk about significant digits and the number of digits after the decimal point. It is not surprising that these two terms are often confused, as it is possible for the number of significant digits to be the same as the number of decimal places. Both are also related to the precision with which a number is quoted.

Decimal places

The number of digits after the decimal point is determined simply by counting them. For example, the number 478.32 is given to two decimal places.

Significant figures

The number of significant figures is a harder quantity to determine, but we can start by applying some simple rules.

1. Non-zero digits are always significant.
2. Leading zeros are never significant. For example, the number 0.005 32 contains three significant digits.
3. 'Enclosed' zeros are always significant. For example, the number 507.03 is quoted to five significant figures.

More problematic is the case of trailing zeros. For example, we may not know whether the number 500 represents 500 exactly, or is 502 rounded to the nearest 10, or 521 rounded to the nearest hundred. We have to consider each case individually, depending on what other information is available and using our discretion. If, however, the trailing zeros appear after a decimal point they are significant – because omitting them only changes the precision with which the number is quoted.

Rounding

Sometimes a number has to be quoted to a specified number of decimal places or significant figures. This often involves truncating or rounding that number. The basic rule here is to take the number of digits required, filling out with zeros as required, then to look at the next digit. If it is 5 or greater the digit before it increases by 1, otherwise it remains as it is. If the digit to be increased is 9, it becomes 0 and the digit immediately to the left increases by 1.

This will be clearer once a few examples are given:

(a) 522.842 to 1 decimal place (or 4 significant figures) is 522.8. The next digit is 4, so no rounding up is required.
(b) 7.289 to 2 decimal places (or 3 significant figures) is 7.29. We truncate to 7.28, but the next digit is 9 so rounding up is required.
(c) 532 to 2 significant figures is 530. We give the two figures, fill out with zeros to 530, then look at the next digit, which is 2, so no rounding up is required.
(d) 6187 to 3 significant figures is 6190. We give the three figures, fill out with zeros to 6180, then look at the next digit which is 7 so rounding up is required.
(e) 69.8 to 2 significant figures is 70. We give the two figures, then look at the next digit which is 8. We then round the 9 to 0 and increase the digit immediately to the left, so 6 becomes 7.

Typical chemical quantities

The following are some examples of typical chemical quantities that have been rounded:

(a) A density of 0.7248 g cm^{-3} is given to 4 decimal places and 4 significant figures.
(b) An enthalpy change of 6024 J mol^{-1} is given to 0 decimal places and 4 significant figures.
(c) A standard electrode potential of 0.042 V is given to 3 decimal places and 2 significant figures.
(d) A concentration of 0.250 mol dm^{-3} is given to 3 decimal places and 3 significant figures. Here the trailing zero is significant as it would have been omitted if the concentration had been determined less precisely as 0.25 mol dm^{-3}.
(e) In the statement 'most chemical reactions have activation enthalpies between 40 and 400 kJ mol^{-1}' both quantities are given to 1 significant figure. The context implies that these are rounded values, so the trailing zeros are not significant.
(f) One line in the sodium doublet occurs at a wavelength of 589.76 nm, given to 5 significant figures. Using the rules, to 2 significant figures this would be 590 nm; to 3 significant figures it would also be 590 nm.
(g) We are told that a spectrum has been taken at 300 K. From this we cannot deduce the number of significant figures in the temperature as we do not know how precisely this has been determined. The number of significant figures could be 1, 2 or 3.

Questions

1. Give each of the following numbers to (i) 3 significant figures (ii) 2 decimal places:
   (a) 41.62
   (b) 3.959 29
   (c) 10 004.91
   (d) 0.007 16
   (e) 0.9997

2. Give each of the following quantities to (i) 4 significant figures (ii) 1 decimal place:
   (a) 589.929 nm
   (b) 103.14 kJ
   (c) 0.100 46 mol dm^{-3}
   (d) 32.8479 ms
   (e) 101 325 Pa

3. Give the number of significant figures in each of the following numbers:
   (a) 1.497
   (b) 1.0062
   (c) 0.000 791 24
   (d) 1.500
   (e) 64.0020

4. Give the number of significant figures in each of the following quantities:
   (a) 432.1 kJ mol^{-1}
   (b) 909.1 nm
   (c) 0.003 52 m s^{-1}
   (d) 4.730 g
   (e) 0.082 06 dm^3 atm K^{-1} mol^{-1}

SECTION

B

Handling Data

5. Calculated Quantities

If we perform a calculation such as 19.24 × 56.32, our calculator displays the result as 1083.5968. As we saw earlier, the number of digits displayed is an indication of the precision of a number. We may suspect that the calculator is giving us more digits than are justified. How then, do we decide how many digits to quote?

Sums and differences

Such calculations are best considered by writing the example by hand in the form we may have first used to do such operations. For example,

$$\begin{array}{r} 3.43 \\ \underline{+16.2} \\ \hline \end{array}$$

You may remember that such summations are worked out from right to left, by adding the digits in each column in turn. If we look at the far right column, we see that in the top number we have a 3, while below it is a blank. It might be tempting to think of this blank as a zero, but in fact the blank is telling us that the digit in that position is undefined.

Consequently, the summation in that column is really 3 plus an undefined number, which itself is undefined. The result of this should thus be written as a blank. If we do this, the problem doesn't arise elsewhere and so the result of the summation should be written as 19.6.

In practice, we apply this rule by remembering that for sums and differences the answer should be quoted to the same number of decimal places as that in the least well defined piece of data. For example,

the result of (3.95732 − 2.36) should be given to 2 decimal places

the result of (8.76 + 7) should be given to 0 decimal places

Also we need to round as appropriate, by considering one digit further than given in the answer. So, for example, (3.69 − 2.1) gives 1.59, which we then round to 1.6 to give the appropriate level of precision.

Products and quotients

The rule here is to quote the answer to the same number of significant figures as that in the least precise piece of data. For example,

the result of (3.14 × 2.9) should be given to 2 significant figures

the result of (0.001 643/1.44) should be given to 3 significant figures

As before, each answer should be rounded if appropriate, i.e. in 1.92 × 3.087, which gives 5.927 04, is rounded to 5.93 when given to 3 significant figures.

Examples in chemistry

(a) The molecular mass of hydrogen chloride is found by adding the atomic masses of hydrogen and chlorine. This gives:

$$M_r(\mathrm{HCl}) = (1.007\,94 + 34.453)\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$$

using published data. The answer needs to be given to 3 decimal places, and so is 35.461 g mol^{-1} once the appropriate rounding takes place.

(b) The electromotive force $E^{\ominus}$ produced by the silver/silver chloride cell is found by taking the difference in potential of the constituent cells. We thus have:

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= E^{\ominus}(\mathrm{Ag^+|Ag}) - E^{\ominus}(\mathrm{AgCl|Ag}) \\ &= 0.7996\,\mathrm{V} - 0.222\,33\,\mathrm{V} \\ &= 0.5773\,\mathrm{V} \end{aligned}$$

which is given to 4 decimal places since this is the precision with which $E^{\ominus}(\mathrm{Ag^+|Ag})$ is given. Note that the answer is also rounded up.

(c) Trouton's rule states that, for an undissociated liquid, the value of the entropy of vaporisation $\Delta_{vap}S$ is approximately 88 J K^{-1} mol^{-1}. Since $\Delta_{vap}S$ is equal to $\Delta_{vap}H/T_b$, the enthalpy of vaporisation can be found from the formula

$$\Delta_{vap}H = \Delta_{vap}S \times T_b$$

where T_b is the absolute temperature of boiling

For toluene this calculation gives

$$\begin{aligned} \Delta_{vap}H &= 88\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} \times 383.77\,\mathrm{K} \\ &= 34\,000\,\mathrm{J\,mol^{-1}} \qquad \text{or} \qquad 34\,\mathrm{kJmol^{-1}} \end{aligned}$$

Note that the answer can only be given to 2 significant figures, and in this case, if the answer is expressed in J mol^{-1}, the number has to be padded out with zeros.

(d) Glucose-6-phosphate isomerises to fructose-6-phosphate. The equilibrium constant K for this reaction can be calculated as the ratio of the two concentrations, as in the expression:

$$K = \frac{0.013\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}}{0.0249\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}}$$

This gives a value for K of 0.52, as only 2 significant figures are justified from the first of these quantities. No rounding is required in this case.

Questions

1. Give the results of each of the following calculations to the appropriate level of precision:
   (a) $1.092 + 2.43$
   (b) $6.2468 - 1.3$
   (c) $100 + 9.1$
   (d) 42.8×36.194
   (e) $2.107/32$

2. Give the results of each of the following calculations involving physical quantities to the appropriate level of precision:
   (a) 9.021 g/10.7 cm^3
   (b) 104.6 kJ mol^{-1}+ 98.14 kJ mol^{-1}
   (c) 1.46 mol/12.2994 dm^3
   (d) 3.61 kg × 2.1472 m s^{-1}
   (e) 3.2976 g − 0.004 g

3. The volume V of an ideal gas is given by the equation

$$V = \frac{nRT}{p}$$

where n is the amount of gas, T its absolute temperature and p the pressure. R is the gas constant.

Calculate the volume, quoted to an appropriate degree of precision, of 2.42 moles of an ideal gas at 295 K and 52.47 kPa pressure, taking R as
   (a) 8.3 J K^{-1} mol^{-1}
   (b) 8.31 J K^{-1} mol^{-1}
   (c) 8.314 J K^{-1} mol^{-1}

4. Aluminium chloride, which is used as an industrial catalyst, can be prepared by the reaction

$$2\,\mathrm{Al_{(s)}} + 6\,\mathrm{HCl_{(g)}} \rightarrow 2\mathrm{AlCl_{3(s)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}}$$

The masses of each species in the above reaction to react exactly are given by

$$m(\text{Al}) = 2 \times 26.981\,539\,\text{g}$$
$$m(\text{HCl}) = 6 \times (1.007\,94 + 35.4527)\,\text{g}$$

(a) Evaluate $m(\text{Al})$ and $m(\text{HCl})$.
(b) If 300 g of HCl reacts with $m(\text{Al})$, what mass of HCl remains unreacted?
(c) If 100 g of Al reacts with $m(\text{HCl})$, what mass of Al remains unreacted?

Give all answers to the appropriate level of precision.

6. Uncertainties

We have seen in earlier chapters that the same quantity can be quoted to various degrees of precision. The uncertainty in a number is however a measure of its accuracy, i.e. how close it is to the true value. Determination of uncertainties is important when quantities are measured in the laboratory.

Suppose we measure a true value of 4.87 as 4.96. The absolute error is then the difference between the measured value and the true value, in this case 4.96 − 4.87 or 0.09. Note that if the measured value is less than the true value the absolute error is negative, e.g. if the true value of 4.87 is measured as 4.52 the absolute error is 4.52 − 4.87 or −0.35.

The fractional error is simply the absolute error divided by the actual value. In the first example, this is 0.09/4.87 or 0.018, in the second, −0.35/4.87 or −0.072. The fractional error is converted to a percentage error by multiplying by 100, so the respective percentage errors for these examples are 1.8% and –7.2%.

In most real cases of measurement we don't know the true value, so we need to estimate the uncertainty of measurement from the instrument being used. This gives an absolute error, which is divided by the measured value to give the fractional and percentage errors as above.

Note that changing from the true to the measured value makes very little difference to the fractional and percentage errors. In the first case above we would have a fractional error of 0.09/4.96 or 0.018 and a percentage error of 1.8%, in the second a fractional error of −0.077 and a percentage error of −7.7%.

Systematic errors

The treatment above assumes that the uncertainty of a measurement has an equal chance of being positive or negative. If, however, an instrument has a zero error, then a constant correction has to be applied to each measurement before we can consider the effect of these random uncertainties. For example, if we know that an instrument reads 0.2 when it should read 0.0, we first need to subtract 0.2 from each reading to give the true value.

Examples from the chemistry laboratory

(a) The markings on a burette are typically 0.10 cm^3 apart. It should therefore be possible to read the burette to the nearest 0.05 cm^3. Because we don't know whether our readings will be higher or lower than the true uncertainty, we denote this uncertainty as ±0.05 cm^3. This will be the absolute error for any reading of this burette.

If a burette reading is given as 27.35 cm^3, the fractional error will be ±0.05 cm^3/27.35 cm^3 or 0.0018 and the percentage error 100 times this or 0.18%. Note that the fractional and percentage errors never have units since they are calculated by taking the ratio of two quantities having the same units, i.e. the units cancel.

(b) When accurate values of mass are required we would use a balance reading to the nearest 0.0001 g. The uncertainty in such readings is then probably of the order of half a division, or ±0.000 05 g. Note again the use of the plus or minus symbol (±) as we don't know whether we are reading values too high or too low. The absolute error on such readings is therefore ±0.000 05 g. Let us consider the fractional and percentage errors on some typical masses that would be measured using such an instrument as shown in the table overleaf.

This table shows two things. First, this is a very precise instrument as for reasonable masses the apparent error is well below 1%. Second, not surprisingly, the relative errors become less as the magnitude of the quantity being measured increases. Thus it is always desirable to measure as large a quantity as possible if circumstances allow.

Suppose now that the balance has a zero error, and reads 0.0007 g when it should in fact read 0.0000 g. A value that we read as 2.4218 g then needs to be corrected by subtracting the zero error, i.e. by calculating 2.4218 g – 0.0007 g to give 2.4211 g. Note that zero errors can be positive or negative, but are always constant for a given individual instrument.

Mass/g	Fractional error	Percentage error,%
0.0100	0.005	0.5
0.100	0.0005	0.05
1.00	0.000 05	0.005
10.0	0.000 005	0.0005

Questions

1. A true value of 16.87 is measured as 16.72. Calculate:
   (a) the absolute error
   (b) the fractional error
   (c) the percentage error.

2. A true wavelength of 472 nm is measured as 482 nm. Calculate:
   (a) the absolute error
   (b) the fractional error
   (c) the percentage error.

3. A voltmeter measures the EMF of an electrochemical cell to the nearest 0.1 V. Assuming an uncertainty of ± 0.05 V on a reading of 6.45 V, calculate:
   (a) the absolute error
   (b) the fractional error
   (c) the percentage error.

4. A polarimeter has a zero error of -0.1°, i.e. it reads -0.1° when the true angle of rotation is zero. What is the true angle when the polarimeter reads:
   (a) 2.3°
   (b) 4.6°
   (c) 9.8°

5. In a kinetics experiment a clock reads to the nearest second, so the uncertainty can be taken as ± 0.5 s. In addition it shows $+0.5$ s when the true value is zero. When the clock shows 37.0 s,
   (a) what is the true value of the time
   (b) what is the absolute error
   (c) what is the fractional error
   (d) what is the percentage error?

7. Maximum Possible Error

Although it is relatively straightforward to estimate the uncertainty on an individual measurement, many of the quantities we wish to calculate involve the combination of these individual measurements in some way. The question then arises as to how the uncertainties combine when the quantities to which they refer are combined.

The maximum possible error allows us to track the propagation of a set of uncertainties by considering the worse case scenario each time. Consider the following examples, where we are combining two quantities measured as 12.3 ± 0.2 and 3.7 ± 0.4. Thus the first quantity varies between 12.1 and 12.5, and the second between 3.3 and 4.1.

Summation

If these quantities are added, the maximum value of the sum is found by taking the maximum value of each of the measured quantities, i.e. $12.5 + 4.1$ or 16.6. The minimum value of the sum is found by taking the minimum value of each of the measured quantities, i.e. $12.1 + 3.3$ or 15.4. The calculated quantity is quoted as 16.0 ± 0.6, the quoted error being half the difference between the maximum and minimum values.

Difference

If we now take the difference $12.3 - 3.7$, careful thought shows that the maximum value of the difference is found by taking $3.7 - 0.4$ from $12.3 + 0.2$, i.e. using the two extreme values. This gives $12.5 - 3.3$ or 9.2. The minimum value of the difference is found by subtracting $3.7 + 0.4$ from $12.3 - 0.2$, i.e. the difference between the closest values or 8.0. Overall then the difference is quoted as being 8.6 ± 0.6.

Product

When the two quantities are multiplied, we again find the maximum value by multiplying the individual maxima, and the minimum value by multiplying the individual minima. Consequently the maximum value is 12.5×4.1 or 51, while the minimum is 12.1×3.3 or 40. Hence the product is quoted as 46 ± 5.

Quotient

To determine the uncertainty in the quotient 12.3/3.7, careful thought again tells us that the largest value is obtained by dividing the maximum value of 12.5 by the minimum value of 3.3 to give 3.8. Similarly, the smallest value is obtained by dividing the minimum value of 12.1 by the maximum value of 4.1 to give 3.0. The quotient is now quoted as 3.4 ± 0.5.

Calculation of overall pressure

In a mixture of two gases, the partial pressure of hydrogen is measured as 1.78 ± 0.06 atm, while that of nitrogen is measured as 2.42 ± 0.08 atm. The overall pressure of the mixture is given by the sum of the partial pressures. The maximum value of this is found by adding the two maxima, i.e. $1.84 + 2.50$ or 4.34 atm, while the minimum value is found by adding the two minima, i.e. $1.72 + 2.34$ or 4.06 atm. The overall pressure is quoted as 4.20 ± 0.14 atm.

Calculating a titre

In a titration, the initial burette reading was 0.45 ± 0.05 cm^3 and the final burette reading 22.60 ± 0.05 cm^3. The maximum value of the titre is given by calculating 22.65 − 0.40 cm^3, which gives 22.25 cm^3. The minimum value is given by 22.55 − 0.50 cm^3 or 22.05 cm^3. The overall titre is thus quoted as 22.15 ± 0.10 cm^3.

If the titre contains hydrochloric acid of concentration 0.103 ± 0.002 mol dm^{-3}, we can calculate the amount of acid delivered by multiplying the volume by the concentration. The maximum amount of acid is therefore 22.25 cm^3 × 0.105 mol dm^{-3} or 0.00234 mol, and the minimum 22.05 cm^3 × 0.101 mol dm^{-3} or 0.002 23 mol. The amount of acid delivered is therefore recorded as 0.00229 ± 0.000 06 mol.

Calculation of entropy

The entropy ΔS of a phase change is found by dividing the corresponding enthalpy change ΔH by the temperature T at which the change takes place. The enthalpy of fusion of silver is 11.30 ± 0.05 kJ mol^{-1} at a temperature of 1234 ± 10 K. The maximum value for the entropy is thus given by 11.35 × 10^3 J mol^{-1}/1224 K or 9.273 J K^{-1} mol^{-1}, while the minimum value is found from 11.25 × 10^3 J mol^{-1}/1244 K or 9.043 J K^{-1} mol^{-1}. The entropy change could thus be quoted as 9.158 ± 0.115 J K^{-1} mol^{-1}. However, it makes more sense to give it as 9.2 ± 0.1 J K^{-1} mol^{-1}, as there is little point in quoting uncertainties to a high level of precision.

Questions

1. For carbon dioxide the enthalpy of fusion $\Delta_{\text{fus}}H$ is 8.3 ± 0.1 kJ mol^{-1}, while the enthalpy of vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$ is 16.9 ± 0.2 kJ mol^{-1}. In fact, carbon dioxide sublimes with the enthalpy of sublimation $\Delta_{\text{sub}}H$ given by

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H$$

   What is the maximum possible error in $\Delta_{\text{sub}}H$ for carbon dioxide?

2. The half cell reaction

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2e^-$$

   has an electrode potential $E^\ominus$ of 0.76 ± 0.01 V, while $E^\ominus$ for the reaction

$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

   is 0.34 ± 0.01 V. The overall EMF for the cell reaction

$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}$$

   is found by adding the two $E^\ominus$ values above. What is the maximum possible uncertainty in the overall EMF?

3. Lead(II) chloride is slightly soluble in water due to the equilibrium

$$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}{}_{(aq)} + 2Cl^-{}_{(aq)}$$

   The solubility product K_s is equal to $4s^3$, where s is the solubility of $PbCl_2$. If $s = (1.62 \pm 0.02) \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}, what is the maximum possible error in K_s?

4. The density ρ of a substance can be found from the formula

$$\rho = \frac{m}{V}$$

   where m represents the mass and V the volume. What is the density of gold, if a sample of volume 27 ± 1 cm^3 has a mass of 521 ± 5 g?

5. For the reaction

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

   $\Delta H^\ominus = -58.0 \pm 0.5$ kJ mol^{-1} and $\Delta S^\ominus = -177 \pm 1$ J K^{-1} mol^{-1} at a temperature of 298 ± 1 K. If $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, what is the maximum possible error in $\Delta G^\ominus$?

8. Maximum Probable Error

In Chapter 7 we saw that the maximum possible error allows us to estimate the worst case scenario. The maximum probable error, however, takes into account the fact that this rarely is the case, with the error usually being somewhat smaller. It is straightforward to calculate the maximum probable error using the following formulae. In each case we assume that the quantities X and Y are measured, and are used to calculate Z. The estimated absolute errors on each quantity are ΔX, ΔY and ΔZ respectively.

Sums and differences

If $Z = X + Y$ or $Z = X - Y$ or $Z = Y - X$, the absolute error ΔZ on Z is given by

$$\Delta Z = \surd[(\Delta X)^2 + (\Delta Y)^2]$$

Using the example from Chapter 7, where $X = 12.3 \pm 0.2$ and $Y = 3.7 \pm 0.4$, the error ΔZ will be given by

$$\begin{aligned}\Delta Z &= \surd(0.2^2 + 0.4^2)\\ &= \surd(0.04 + 0.16)\\ &= \surd 0.20\\ &= 0.45\end{aligned}$$

Using an appropriate number of figures, the difference is then quoted as 8.6 ± 0.5. Note that this is slightly less than the maximum possible error calculated previously.

Products and quotients

The rule here is similar to that above, but in this case the fractional errors are combined rather than the absolute errors. The fractional error $\Delta Z/Z$ on Z is given by

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{\left[\left(\frac{\Delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y}{Y}\right)^2\right]}$$

Again using the example of a product from Chapter 7, where 12.3 ± 0.2 (X) is multiplied by 3.7 ± 0.4 (Y), the fractional error $\Delta Z/Z$ is given by

$$\begin{aligned}\frac{\Delta Z}{45.51} &= \sqrt{\left[\left(\frac{0.2}{12.3}\right)^2 + \left(\frac{0.4}{3.7}\right)^2\right]}\\ &= \surd(0.0162^2 + 0.1081^2)\\ &= \surd(0.000\,262\,44 + 0.011\,69)\\ &= \surd(0.011\,948)\\ &= 0.1093\end{aligned}$$

At this point it is important to realise that we have calculated the fractional error. The absolute error ΔZ is found by rearranging this equation to give

$$\Delta Z = 45.51 \times 0.1093 = 4.97$$

Using an appropriate number of figures the final value can be quoted as 46 ± 5.

Calculation of overall pressure

Using the example involving partial pressures from Chapter 7, which involves summation, the absolute error will be given by

$$\begin{aligned}\sqrt{[(0.06\,\text{atm})^2 + (0.08\,\text{atm})^2]} &= \sqrt{(0.0036\,\text{atm}^2 + 0.0064\,\text{atm}^2)} \\ &= \sqrt{(0.0100\,\text{atm}^2)} \\ &= 0.1\,\text{atm}\end{aligned}$$

The overall pressure is given as 4.20 ± 0.10 atm. This is less than the maximum possible error for this calculation.

Calculation of entropy

Again using an example from Chapter 7, which involves calculation of a quotient, the fractional error will be given by

$$\begin{aligned}\frac{\Delta(\Delta S)}{9.158\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}} &= \sqrt{\left[\left(\frac{0.05\,\text{kJ mol}^{-1}}{11.30\,\text{kJ mol}^{-1}}\right)^2 + \left(\frac{10\,\text{K}}{1234\,\text{K}}\right)^2\right]} \\ &= \sqrt{(0.004\,425^2 + 0.008\,103^2)} \\ &= \sqrt{(0.000\,019\,58 + 0.000\,065\,66)} \\ &= \sqrt{(0.000\,085\,24)} \\ &= 0.009\,232\end{aligned}$$

Rearranging this gives

$\Delta(\Delta S) = 9.158$ J K^{-1} mol^{-1} $\times$ 0.009 232 = 0.0846 J K^{-1} mol^{-1}

The final answer can be quoted as $\Delta S = 9.16 \pm 0.08$ J K^{-1} mol^{-1}.

Questions

1. When 1 mol of ice at 0°C is converted to steam at 100°C, the entropy change ΔS has to be calculated in three stages:

   (i) ΔS_1 is the entropy change for the melting of ice at 0°C,
   (ii) ΔS_2 is the entropy change for the temperature increase from 0°C to 100°C,
   (iii) ΔS_3 is the entropy change for the vaporisation of water at 100°C.

   These are combined so that overall

   $$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

   If $\Delta S_1 = 22.007 \pm 0.004$ J K^{-1} mol^{-1}, $\Delta S_2 = 98.38 \pm 0.1$ J K^{-1} mol^{-1} and $\Delta S_3 = 109.03 \pm 0.2$ J K^{-1} mol^{-1}, determine the maximum probable error in ΔS.

2. In a particular hydrogenlike atom, spectral lines appear with wavelengths 19.440 ± 0.007 nm and 17.358 ± 0.005 nm. What is the maximum probable error in the difference between these wavelengths?

3. The rate constant k is $(9.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ for the reaction

   $$NH_2NO_{2(aq)} \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(l)}$$

   The rate of this reaction depends on the concentration of NH_2NO_2 according to the equation

   $$\mathit{Rate} = k[NH_2NO_2]$$

   Determine the maximum probable error in the rate if $[NH_2NO_2] = 0.105 \pm 0.003$ mol dm^{-3}.

4. The entropy of vaporisation $\Delta_{\text{vap}}S$ is given by the equation

   $$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b}$$

where $\Delta_{vap}H$ is the enthalpy of vaporisation and T_b the boiling temperature. Determine the maximum probable error in $\Delta_{vap}S$ for $CHCl_3$ for which $\Delta_{vap}H = 29.4 \pm 0.1$ kJ mol^{-1} and $T_b = 334 \pm 1$ K.

5. The enthalpy change ΔH for a gaseous reaction can be given in terms of the change in the amount of gaseous species Δn as

$$\Delta H = \Delta U + RT\,\Delta n$$

where ΔU is the change in internal energy, R the gas constant and T the absolute temperature. For the reaction

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

$\Delta n = -1$ mol, which is an exact value. If $\Delta U = -1364.2 \pm 0.1$ kJ mol^{-1} and $T = 298 \pm 1$ K, determine the maximum probable error in ΔH. Take R as 8.31 ± 0.05 J K^{-1} mol^{-1}.

9. Simple Statistics

In the previous three chapters we have considered how to estimate uncertainties on a given quantity starting with an estimate of the uncertainties in the original measurement. We now turn our attention to how this can be done if we have several repeat measurements of the same quantity. To do this we need to apply some simple statistical techniques.

Consider the following two sets of data:

21 24 25 26 29 and 4 9 23 41 48

Both have an average of 25, found by adding up the five numbers in the set and dividing by 5. However, if these were a set of repeat measurements of a particular quantity then we would probably consider the first set to be more reliable, as they are all closer to the average than those in the second set. They also have a smaller spread, as given by the difference between the maximum and minimum values.

Standard deviation

This spread can be quantified by calculating the standard deviation, s, for each set of data. This can be found from the equation:

$$s^2 = \sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

This equation may seem quite complicated at first, but it is easier to apply once we understand the meaning of all the symbols. First of all, x_i stands for the individual measurements made. There are 5 values of x, so i takes the values 1, 2, 3, 4, and 5. We thus have, in the first set of data, $x_1 = 21$, $x_2 = 24$, $x_3 = 25$, $x_4 = 26$, and $x_5 = 29$. The quantity $\bar{x}$ is the average of these, which we have already established as 25. The number of data is n, in this case 5. The symbol Σ (capital Greek sigma) represents a summation, so we simply add all the terms which appear to the right of it. It is easiest to do this using a table, as shown below.

i	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	21	−4	16
2	24	−1	1
3	25	0	0
4	26	1	1
5	29	4	16

The summation sign in the equation tells us to add up all the terms in the far right column, which gives 34. Note that the individual terms are all positive since the square of a negative number is positive.

Substituting into the equation now gives

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{34}{5 - 1} \\ &= \frac{34}{4} \\ &= 8.5 \end{aligned}$$

Taking the square root of this gives $s = 2.9$.

How does this value relate to the spread of the data? To answer this we need to consider the behaviour of large amounts of data.

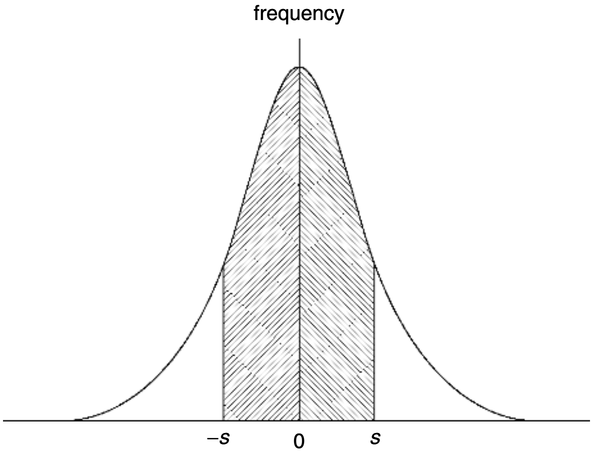


Figure 9.1 Normal distribution showing frequency of occurrences of a particular value against that value. The shaded area indicates those values which fall within one standard deviation of the mean

Normal distribution

The normal distribution is illustrated in Fig. 9.1, which shows the number of occurrences against its value x_i. Note that the greatest number of occurrences would be expected for the average $\bar{x}$. The x-axis of the graph is marked in numbers of standard deviations. The probability of a measurement falling within one standard deviation of the average is given by the area shaded in Fig. 9.1; this is 68% of the total. More usually twice the standard deviation would be quoted as a reasonable uncertainty limit, as there is a 95% probability of our value of x_i being within this, as shown in Fig. 9.2.

The carbon–hydrogen bond

The bond dissociation enthalpies ΔH of the carbon–hydrogen bond in a series of environments is as follows:

Environment	ΔH/kJ mol^{-1}
CH_4	438
$-CH_3$	465
$-CH_2-$	422
$=CH-$	339
C_2H_6	420

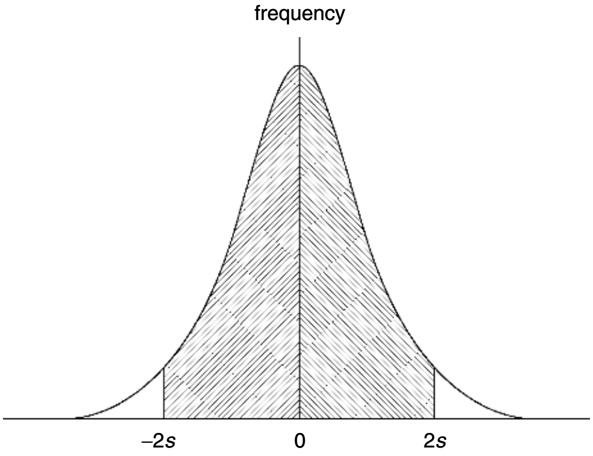


Figure 9.2 The same graph as in Fig. 9.1, with the shaded area now showing those values which fall within two standard deviations of the mean

The first step in determining the standard deviation of these values is to calculate the average, given by

$$\frac{438 + 465 + 422 + 339 + 420}{5} \quad \text{or} \quad 417$$

We then draw up a table as before:

i	ΔH_i/kJ mol^{-1}	$(\Delta H_i - \Delta H)$/kJ mol^{-1}	$(\Delta H_i - \Delta H)^2$/kJ^2 mol^{-2}
1	438	21	441
2	465	48	2304
3	422	5	25
4	339	−78	6084
5	420	3	9

In this case the sum of the $(\Delta H_i - \Delta H)^2$ in the right-hand column is 8863 kJ^2 mol^{-2}, allowing us to calculate s^2 as

$$s^2 = \frac{8863\,\text{kJ}^2\,\text{mol}^{-2}}{5-1}$$
$$= 2216\,\text{kJ}^2\,\text{mol}^{-2}$$

and hence $s = 47$ kJ mol^{-1}. It would thus be reasonable to quote ΔH for this set of environments as $\Delta H = 417 \pm 94$ kJ, mol^{-1}, using two standard deviations as a reasonable estimate of the uncertainty, as explained previously.

Questions

1. The concentration of lead (in μg m^{-3}) was measured at a site on consecutive days to have the values:

   0.380 0.311 0.305 0.233 0.335 0.370

   Calculate the standard deviation without using a calculator.

2. The concentration of magnesium (in mg dm^{-3}) in a series of samples of surface water had the values:

   0.837 0.409 0.621 1.357 0.723 0.834 1.041 1.454

   Calculate the standard deviation without using a calculator.

3. A series of measurements of atmospheric pressure (in kPa) gave the values:

   1014.46 1015.34 1015.66 1014.50 1015.89

   Calculate the standard deviation without using a calculator.

4. A series of Cu−O bond lengths (in Å) were determined by X-ray crystallography in a compound and had the values:

   1.982 1.969 2.204 1.935 1.999 2.186 2.067

   Calculate the standard deviation without using a calculator.

10. The *t*-Statistic

The use of the standard deviation to determine an uncertainty limit is based on the assumption that we have a reasonably large sample, i.e. greater than 25. If that is not the case we run into the problem that the average we have determined is unlikely to be close enough to the true average, which is our required value. This is overcome by calculating the quantity

$$\frac{ts}{\sqrt{n}}$$

In this expression, as before, s is the calculated standard deviation and n is the sample size. The quantity t is known as the t-value, and can be determined from statistical tables. Its precise value depends on the level of accuracy required together with a quantity known as the number of degrees of freedom, which is equal to $n - 1$. Relevant values of t are given in Appendix 5.

If we perform this calculation for the first data set given in Chapter 9, we have a confidence interval of

$$\frac{2.78 \times 2.9}{\sqrt{5}} = \frac{2.78 \times 2.9}{2.24} = 3.6$$

since the value of t for a 95% confidence level and 4 degrees of freedom is 2.78 and so we quote the average of the data as being 25 ± 4.

The carbon-hydrogen bond

Applying this method to the data used in the previous chapter, which also has $t = 2.78$, gives a confidence interval of

$$\frac{2.78 \times 47\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{\sqrt{5}} = \frac{2.78 \times 47\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{2.24} = 58\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

and so the final value quoted is $\Delta H = 417 \pm 58\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$.

Wavelengths of absorption in dye molecules

The series of dyes represented by the formula in Fig. 10.1 exhibit different colours depending on the nature of the substituent X. These can be quantified in terms of the wavelength λ_{max} at which most light is absorbed, as shown in the following table.

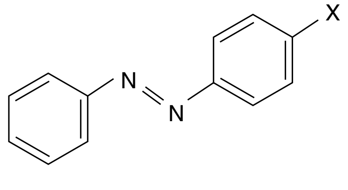


Figure 10.1 Structure of a dye molecule with variable substituent X

X	λ_{max}/nm
H	318
CH_3	333
NO_2	338
$(C_2H_5)_2N$	415
CH_3O	346
NC	324
NH_2	387
SO_3H	329
Br	329
COOH	325

In order to determine the uncertainty limits on the average value of λ_{max}, we need to calculate the standard deviation.

We start by determining the average, which is 344 nm. As before, we now draw up a table with all the required quantities.

X	λ_{max}	$(\lambda_{max} - \bar{\lambda}_{max})$/nm	$(\lambda_{max} - \bar{\lambda}_{max})^2$/nm^2
H	318	−26	676
CH_3	333	−11	121
NO_2	338	−6	36
$(C_2H_5)_2N$	415	71	5041
CH_3O	346	2	4
NC	324	−20	400
NH_2	387	43	1849
SO_3H	329	15	225
Br	329	15	225
COOH	325	−19	361

The sum of the $(\lambda_{max} - \bar{\lambda}_{max})^2$ values, shown in the far right column, is 8938 nm^2. Thus

$$s^2 = \frac{8938}{10-1} = \frac{8938}{9} = 993\,\text{nm}^2$$

and so $s = 31.5$ nm.

At this point we need to realise that we have too few readings for the standard deviation to be a satisfactory indication of the uncertainty, and that we need to use the t-statistic to generate this. The appropriate value of t for a 95% confidence level with $10 - 1$ or 9 degrees of freedom is 2.26. The confidence limit is therefore

$$\frac{2.26 \times 31.5\,\text{nm}}{\sqrt{10}} = \frac{71.19\,\text{nm}}{3.16} = 22.5\,\text{nm}$$

and the average value of λ_{max} is 344 $\pm$23 nm.

Questions

1. In a quantum mechanical computer simulation of a series of alkylamines, the following values (in Å) were obtained for the C–N bond length:

   1.456 1.454 1.459 1.465 1.512 1.522 1.517

   Determine the standard deviation using a calculator, and hence calculate the 90% confidence limit for these data.

2. The analysis of NO_2 in the atmosphere gave the following successive readings (in parts per billion):

   3.62 5.15 4.26 5.42 3.48

   Determine the standard deviation using a calculator, and hence calculate the 95% confidence limit for these data.

3. The measurement of the pH of rainwater at a certain site gave the following data for different samples:

   5.53 5.32 4.92 5.16 4.93 5.13 4.90 5.06

   Determine the standard deviation using a calculator, and hence calculate the 95% confidence limit for these data.

4. The concentration of aluminium in rainwater (in mg dm^{-3}) was measured in successive samples as:

   0.017 0.026 0.005 0.013 0.026 0.019

   Determine the standard deviation using a calculator, and hence calculate the 97.5% confidence limit for these data.

5. Successive readings of atmospheric pressure gave the following values (in kPa):

   1030.45 1029.56 1029.17 1029.01 1029.50

   Determine the standard deviation using a calculator, and hence calculate the 99% confidence limit for these data.

SECTION

C

Algebra

11. Precedence

In an expression such as

$$2 + 8 - 4$$

we would probably add 2 and 8 to give 10, then subtract 4 to give 6. We could also subtract 4 from 8 to give 4, and add this to 2 to give 6. We could even subtract 4 from 2 to give −2, then add 8 to give 6. Clearly the order in which we perform these operations doesn't matter in this case.

Suppose that the expression is now

$$2 \times 8 - 4$$

We can now multiply 2 and 8 to give 16, then subtract 4 to give 12. On the other hand, we could subtract 4 from 8 to give 4, then multiply by 2 to give 8. Clearly in this case the order in which we perform the operations does matter. Which way is correct?

BODMAS rules

The BODMAS acronym stands for Brackets, Of, Division, Multiplication, Addition, Subtraction and gives us the order in which the operations should be performed in a given expression.

- *Brackets* can be used to alter the order of the operations. Any expression within brackets is evaluated first.
- *Of* is typically used with fractions, as in 1/2 of 6. In terms of operations it is equivalent to multiply.
- *Multiplication* and *division* have equal precedence. Note that raising a number to a power is equivalent to multiplication, as for example in $2^3 = 2 \times 2 \times 2$.
- *Addition* and *subtraction* have equal precedence.

These rules show that $2 \times 8 - 4$ is correctly evaluated as 12, as 2 is multiplied by 8 first of all and 4 is then subtracted.

Examples

(i) $2 + 3 \times 6 - 4$

The first operation to perform is multiplication, i.e. $3 \times 6 = 18$. Then add 2 to give 20 and subtract 4 to give 16.

(ii) $8 - 9/3^2$

In this case, evaluate 3^2, which is 3×3 or 9. The expression then becomes $8 - 9/9$. Perform the division $9/9 = 1$, and so we are left with $8 - 1$ or 7.

Density

The density ρ of a solution of methanol in water having a mole fraction x of methanol can be approximated as

$$\rho/\mathrm{g\,cm^{-3}} = 0.9971 - 0.289\,30x + 0.299\,07x^2$$

To decide on the order of precedence in which this expression is evaluated, first write x^2 as $x \times x$ to give

$$\rho/\mathrm{g\,cm^{-3}} = 0.9971 - 0.289\,30x + 0.299\,07x \times x$$

If we now realise that $0.289\,30x$ actually means $0.289\,30 \times x$, i.e. some of the multiplication signs are omitted, we can write

$$\rho/\mathrm{g\,cm^{-3}} = 0.9971 - 0.289\,30 \times x + 0.299\,07 \times x \times x$$

If we wish to know the value of ρ when $x = 0.25$, we can substitute to give

$$\rho/\mathrm{g\,cm^{-3}} = 0.9971 - 0.289\,30 \times 0.25 + 0.299\,07 \times 0.25 \times 0.25$$

The BODMAS rules indicate that multiplication is performed before addition and subtraction, so evaluating gives

$$0.289\,30 \times 0.25 = 0.072\,33 \quad \text{and} \quad 0.299\,07 \times 0.25 \times 0.25 = 0.018\,69$$

Substituting gives

$$\rho/\mathrm{g\,cm^{-3}} = 0.9971 - 0.072\,33 + 0.018\,69 = 0.943\,46$$

so when $x = 0.25$, the value of ρ is 0.943 46 g cm^{-3}. However, this value needs to be rounded to 2 significant figures and then 3 decimal places consistent with the value of x, to give ρ as 0.94 g cm^{-3}.

Two-dimensional harmonic oscillator

The potential energy, V, of a two-dimensional harmonic oscillator is given by the equation:

$$V = \frac{k}{2}(x^2 + y^2)$$

where x and y denote the position defined in two perpendicular directions. The constant k is known as the force constant and is a measure of the flexibility of the oscillator.

Suppose that we wish to determine the potential energy when $x = 1.5$ nm and $y = 0.5$ nm for a two-dimensional harmonic oscillator in which $k = 250$ N m^{-1}. The equation can be rewritten to show the implied multiplication as

$$V = \frac{k}{2} \times (x \times x + y \times y)$$

Remember that the BODMAS rules indicate that the expression in brackets is evaluated first. This is $x \times x + y \times y$, where the multiplications are performed first. Hence

$$x \times x = 1.5\,\mathrm{nm} \times 1.5\,\mathrm{nm} = 2.25\,\mathrm{nm^2}$$

and

$$y \times y = 0.5\,\mathrm{nm} \times 0.5\,\mathrm{nm} = 0.25\,\mathrm{nm^2}$$

The quantity within the brackets is then

$$2.25\,\mathrm{nm^2} + 0.25\,\mathrm{nm^2} = 2.50\,\mathrm{nm^2}$$

In the rest of the expression k is divided by 2 to give

$$250\,\mathrm{N\,m^{-1}}/2 = 125\,\mathrm{N\,m^{-1}}$$

Then multiply these quantities together

$$125\,\mathrm{N\,m^{-1}} \times 2.50\,\mathrm{nm^2}$$

Since 1 nm = 10^{-9} m, it follows that 1 nm^2 = 1 nm × 1 nm = 10^{-9} m × 10^{-9} m = 10^{-18} m^2, so the final value is

$$125\,\mathrm{N\,m^{-1}} \times 2.50 \times 10^{-18}\,\mathrm{m^2}$$

which is equal to 3.13×10^{-16} N m or 3.13×10^{-16} J, since 1 N m = 1 J (see Appendix 2).

Hydrogenation of ethene on copper

The rate of a chemical reaction is measured as the rate at which the concentration of a reactant decreases, with respect to time. Its units are mol dm^{-3} s^{-1} for any reaction. The rate is generally related to the concentrations of reactants, usually denoted by the use of square brackets, by one or more rate constants. The rate of hydrogenation of ethene on copper is governed by the rate equation

$$Rate = \frac{k_a[H_2][C_2H_4]}{(1 + k_b[C_2H_4])^2}$$

where k_a and k_b are rate constants, $[H_2]$ is the concentration of hydrogen and $[C_2H_4]$ is the concentration of ethene.

Consider the calculation of the rate when $[H_2] = 0.05$ mol dm^{-3} and $[C_2H_4] = 0.15$ mol dm^{-3}, given the constants

$$k_a = 4 \times 10^5 \,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$
$$k_b = 1.62 \,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$$

First of all rewrite the equation to include the implied multiplication operations:

$$Rate = \frac{k_a \times [H_2] \times [C_2H_4]}{(1 + k_b \times [C_2H_4])^2}$$

Evaluate the bracket first, which contains addition and multiplication operations. Perform the multiplication first to give

$$k_b \times [C_2H_4] = 1.62 \,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1} \times 0.15 \,\text{mol dm}^{-3} = 0.243$$

noting that the units cancel in this case. The second operation in the bracket is the addition, which gives

$$1 + 0.243 = 1.243$$

The remaining operations are multiplications and divisions, so we can substitute in the original equation to give

$$Rate = \frac{4 \times 10^5 \,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1} \times 0.05 \,\text{mol dm}^{-3} \times 0.15 \,\text{mol dm}^{-3}}{1.243^2}$$

The numerical part of the top of this fraction is evaluated as 3×10^3, while the units can be shown to combine to give mol dm^{-3} s^{-1}. The final calculation required is thus

$$Rate = \frac{3 \times 10^3 \,\text{mol dm}^{-3}\,\text{s}^{-1}}{1.545} = 1.9 \times 10^3 \,\text{mol dm}^{-3}\,\text{s}^{-1}$$

Questions

1. The equilibrium constant K for a certain reaction is given by

$$K = \frac{16x^2(1-x)}{(1-3x)^3\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}$$

where x is the extent of reaction, p is the pressure, and $p^{\ominus} = 1$ atm. Calculate the value of K when $x = 0.15$ and $p = 2.5$ atm.

2. When determining the variation of equilibrium constant K with temperature T, it is necessary to evaluate the quantity

$$\frac{\Delta H^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Evaluate this expression when $\Delta H^{\ominus} = 38.4$ kJ mol^{-1}, $T_1 = 298$ K and $T_2 = 300$ K. (The value of the gas constant R can be found in Appendix 4.

3. The equation for the dew point line is

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*)y_1}$$

where the overall pressure p is given in terms of the vapour pressures p_1^* and p_2^* of components 1 and 2 respectively, and y_1 is the mole fraction of component 1 in the vapour. Calculate p, if $p_1^* = 3125$ Pa, $p_2^* = 2967$ Pa and $y_1 = 0.365$.

4. The volume V of a solution of glycerol in water is given by the equation

$$V/\text{cm}^3 = 18.023 + 53.57x + 1.45x^2$$

where x is the mole fraction of glycerol. Calculate V, if $x = 0.27$.

12. Fractions

The meaning of a fraction such as a/b is simply 'a divided by b'. Many fractions therefore have exact decimal equivalents, such as $\frac{1}{4} = 0.25$ or $1/10 = 0.1$. Others do not, such as 1/3 and 22/7, and in many cases we choose to leave these in fractional form to retain their exact values.

The correct terminology to use when describing a fraction is 'numerator over denominator'. In a/b, the numerator is a while the denominator is b. It is useful to note that if both numerator and denominator are multiplied by a common factor the fraction remains unchanged. For example,

$$\frac{1}{2} = \frac{1 \times 2}{2 \times 2} = \frac{2}{4} = 0.5$$

Both numerator and denominator can also be divided by a common factor to leave the fraction unchanged.

The reciprocal of a fraction simply changes the position of the numerator and the denominator. Thus the reciprocal of 2/3 is 3/2, and that of x/y is y/x. Note that since 9 can be thought of as 9/1, its reciprocal is 1/9.

Combinations of fractions

It is important to be able to combine fractions, particularly when they are expressed in symbols or when there is no exact decimal equivalent.

Addition and subtraction

The important thing to remember with addition and subtraction is that we can only calculate the sum or difference of a pair of fractions if they are expressed in terms of a common denominator. Thus if we wish to calculate

$$\frac{1}{2} + \frac{2}{3}$$

we need to realise that

$$\frac{1}{2} = \frac{1 \times 3}{2 \times 3} = \frac{3}{6} \quad \text{and} \quad \frac{2}{3} = \frac{2 \times 2}{3 \times 2} = \frac{4}{6}$$

in order to express each fraction in terms of the denominator 6. The sum now becomes

$$\frac{3}{6} + \frac{4}{6} = \frac{7}{6}$$

since we can now simply add the numerators.

Now consider how we can perform the subtraction

$$\frac{a}{b} - \frac{c}{d}$$

In this case we need to realise that

$$\frac{a}{b} = \frac{a \times d}{b \times d} \quad \text{and} \quad \frac{c}{d} = \frac{c \times b}{d \times b}$$

Since $b \times d = d \times b$, these fractions now have the same denominator, which is obtained by multiplying the individual denominators together. The difference of the numerators can now be taken to give

$$\frac{a \times d}{b \times d} - \frac{c \times b}{d \times b} = \frac{(a \times d) - (c \times b)}{b \times d}$$

This can be written rather more neatly using implied multiplication as

$$\frac{ad - bc}{bd}$$

Multiplication

Multiplication of fractions is much more straightforward. If we wish to calculate

$$\frac{3}{4} \times \frac{2}{3}$$

we simply multiply the numerators and denominators separately to give

$$\frac{3 \times 2}{4 \times 3} = \frac{6}{12}$$

This can be simplified by dividing both numerator and denominator by 6 to give 1/2.
In symbols we would have, for example

$$\frac{a}{b} \times \frac{c}{d} = \frac{a \times c}{b \times d} = \frac{ac}{bd}$$

Division

To divide one fraction by another, simply multiply by the reciprocal. So if we wish to calculate

$$\frac{4}{7} \div \frac{2}{3}$$

we would rewrite this as

$$\frac{4}{7} \times \frac{3}{2} = \frac{4 \times 3}{7 \times 2} = \frac{12}{14}$$

which simplifies, on dividing both numerator and denominator by 2, to 6/7.
An example using symbols (expressed slightly differently) is

$$\frac{a/b}{c/d} = \frac{a}{b} \times \frac{d}{c} = \frac{ad}{bc}$$

Empirical formulae

Titanium and oxygen combine in a certain ratio to give a compound which is used as a white pigment in paint. This can be obtained by combining 3.00 g of titanium with every 2.00 g of oxygen. The atomic masses of titanium and oxygen are 47.88 and 16.00 g mol^{-1} respectively.

We need to find the ratio of the number of atoms of each element in order to determine the empirical formula. This is equivalent to determining the ratios of the amount expressed in moles. Amount n can be found from the formula

$$n = \frac{m}{M}$$

where m is the mass of the element and M its molar mass. The ratio $n_{\mathrm{Ti}}/n_{\mathrm{O}}$ is thus given by the equation

$$\frac{n_{\mathrm{Ti}}}{n_{\mathrm{O}}} = \frac{m_{\mathrm{Ti}}/M_{\mathrm{Ti}}}{m_{\mathrm{O}}/M_{\mathrm{O}}}$$

which as we have seen above can be rearranged to give

$$\frac{n_{\mathrm{Ti}}}{n_{\mathrm{O}}} = \frac{m_{\mathrm{Ti}}}{M_{\mathrm{Ti}}} \times \frac{M_{\mathrm{O}}}{m_{\mathrm{O}}}$$

Substituting values from above gives

$$\frac{n_{\mathrm{Ti}}}{n_{\mathrm{O}}} = \frac{3.00\,\mathrm{g}}{47.88\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} \times \frac{16.00\,\mathrm{g\,mol^{-1}}}{2.00\,\mathrm{g}} = 0.50$$

since the units within the fraction all cancel.

Since $n_{\mathrm{Ti}}/n_{\mathrm{O}} = 0.50$, we can take the reciprocal of each side to give $n_{\mathrm{O}}/n_{\mathrm{Ti}} = 1/0.50 = 2$, so the empirical formula of the compound is TiO_2.

The hydrogen atom spectrum

The wavenumbers $\tilde{\nu}$ of lines in the spectrum of the hydrogen atom are given by the equation

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

where R is the Rydberg constant, m is an integer value of 1 or greater, and n is an integer value greater than m. The wavenumber is equal to $1/\lambda$, so the wavelength λ can be found by taking the reciprocal of $\tilde{\nu}$. Before we can do this it is necessary to rewrite the expression as a single fraction, rather than the difference between two fractions as at present. To do this we need a common denominator.

Taking the first term and multiplying by n^2 top and bottom gives

$$\frac{1}{m^2} = \frac{1 \times n^2}{m^2 \times n^2} = \frac{n^2}{m^2n^2}$$

Multiplying the second term by m^2 top and bottom gives

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1 \times m^2}{n^2 \times m^2} = \frac{m^2}{m^2n^2}$$

The overall expression now becomes

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{n^2}{m^2n^2} - \frac{m^2}{m^2n^2}\right)$$

which can easily be rewritten as

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{n^2 - m^2}{m^2n^2}\right)$$

since there is now a common denominator. As this is a single fraction, taking the reciprocal is straightforward and gives

$$\lambda = \frac{1}{R}\left(\frac{m^2n^2}{n^2 - m^2}\right)$$

Questions

1. Evaluate the following and express them in their simplest form:
   (a) $\frac{1}{3} + \frac{1}{6}$
   (b) $\frac{3}{4} + \frac{2}{3}$
   (c) $\frac{2}{3} + \frac{1}{8}$
   (d) $\frac{2}{3} - \frac{1}{4}$
   (e) $\frac{4}{3} - \frac{3}{16}$

2. Evaluate the following and express the answer in its simplest form:
   (a) $\frac{1}{2} \times \frac{3}{4}$
   (b) $\frac{3}{8} \times \frac{3}{4}$
   (c) $\frac{1}{4} \times \frac{22}{7}$
   (d) $\frac{2}{3} \div \frac{3}{16}$
   (e) $\frac{1}{2} \div \frac{3}{4}$

3. Determine the empirical formula of a compound which contains 33.4 g of sulphur and 50.1 g of oxygen. The molar masses of sulphur and oxygen are 32.1 g mol^{-1} and 16.0 g mol^{-1} respectively.

4. In the hydrogen atom spectrum, calculate $\tilde{\upsilon}$ if $m = 1$ and $n = 3$ using the equation given in the text. Take the value of the Rydberg constant, R, from Appendix 4.

5. The ionisation energy of the hydrogen atom can be found by setting $m = 1$ and n to infinity in the expression for $\tilde{\upsilon}$. By considering the value of $1/n$ in this case, determine the value of $\tilde{\upsilon}$ which corresponds to this energy.

13. Inequalities

There are four types of inequalities:

1. 'Greater than', which is represented in symbols by '$>$'. Thus we might have a statement such as $x > 3$, which means that x can take any value as long as it is greater than 3. Notice that x can't be 3 exactly, but it could be very close to 3, for example 3.000 000 1.
2. 'Greater than or equal to', which is represented in symbols by '$\geq$'. This time the statement $x \geq 3$ does allow x to be exactly 3 or any value above.
3. 'Less than', which is represented in symbols by '$<$'. A statement such as $y < 5$ means that y can take any value as long as it is less than 5 exactly, such as 4.2 or even 4.999 999 999.
4. 'Less than or equal to', which is represented in symbols by '$\leq$'. In this case the statement $y \leq 5$ would allow y to take values 1.8, 3.2 or exactly 5, for example.

Solving inequalities

To solve an inequality such as $x + 2 < 9$, we manipulate the expression in exactly the same way as an equation, retaining the inequality sign and performing the same operations on either side of the inequality. In this case, subtracting 2 from either side gives

$$x + 2 - 2 < 9 - 2 \quad \text{or} \quad x < 7$$

Similarly, if $3x > 27$, dividing both sides by 3 gives

$$\frac{3x}{3} > \frac{27}{3} \quad \text{or} \quad x > 9$$

Multiplying by a negative number

If we have an expression such as $5 < 8$, which is clearly correct, it should be fairly obvious that multiplying this expression on both sides by -1 gives the expression $-5 < -8$, which is clearly untrue. It is thus important to remember that if an equality is multiplied throughout by a negative number we need to change $>$ to $<$, $<$ to $>$, $\leq$ to $\geq$ and $\geq$ to $\leq$.

Predicting a spontaneous reaction

The change ΔG of Gibbs free energy for a reaction can be found from the equation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

The value of ΔG allows us to predict whether a reaction will take place spontaneously or not, or whether it is at equilibrium. The conditions are

$$\begin{aligned} \Delta G &< 0 \quad \text{for a spontaneous reaction} \\ \Delta G &= 0 \quad \text{at equilibrium} \\ \Delta G &> 0 \quad \text{for a non-spontaneous reaction} \end{aligned}$$

Using the equations above we see that for a spontaneous reaction $\Delta G < 0$, so

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Adding $T\Delta S$ to both sides of the equation gives

$$\Delta H < T\Delta S$$

For the reaction

$$4\,Ag_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,Ag_2O_{(s)}$$

under standard conditions at 298 K, the value of ΔH is -62.10 kJ mol^{-1} and that of ΔS is -132.74 J K^{-1} mol^{-1}. Consequently $T\Delta S = 298$ K $\times$ (-132.74 J K^{-1} mol^{-1}), which is $-39\,556$ J mol^{-1}. Dividing this by 1000 gives $T\Delta S = -39.6$ kJ mol^{-1}. Since

$$-62.10 \text{ kJ mol}^{-1} < -39.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

is a true statement, the reaction is spontaneous under these conditions.

The variation theorem

One of the postulates of quantum mechanics tells us that the physical state of a particle can be fully described by an appropriate mathematical function which is known as its wavefunction. The variation theorem states that any wavefunction which obeys the same boundary conditions as the correct ground state wavefunction will give an expectation value $\bar{E}$ for the energy that is greater than or equal to the true ground state energy E_o, i.e. $\bar{E} \geq E_0$.

The particle in a box model can be used to illustrate many of the techniques of quantum mechanics in chemistry. It is also of some use in predicting the absorption spectra of delocalised systems such as hexatriene. For the particle in a box model the true ground state energy is given by

$$E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

while a particular trial wavefunction gives the expectation value $\bar{E}$ of the energy as

$$\bar{E} = \frac{6h^2}{4\pi^2 ma^2}$$

In these equations, h is Planck's constant, m the mass of the particle and a the length of the box in which the particle is confined. This latter expression can be written as

$$\bar{E} = \frac{12h^2}{8\pi^2 ma^2} = \left(\frac{12}{\pi^2}\right)\frac{h^2}{8ma^2} = 1.217\frac{h^2}{8ma^2}$$

Since

$$1.217\frac{h^2}{8ma^2} > \frac{h^2}{8ma^2} \quad \text{or} \quad 1.217 > 1$$

it follows that $\bar{E} > E_0$ as expected.

Questions

1. Solve the following inequalities for the given variable:
   (a) $x + 4 > 13$
   (b) $y + 7 > 25$
   (c) $x - 3 < 10$
   (d) $x - 10 \leq 16$
   (e) $5 + y \geq 17$

2. Solve the following inequalities for the given variable:
   (a) $9 - x > 2$
   (b) $4 - x < 3$
   (c) $2 - y < -6$
   (d) $14 - x \geq 7$
   (e) $6 - y \leq 1$

3. Solve the following inequalities for the given variable:
   (a) $3x > 18$
   (b) $4x + 2 < 18$
   (c) $9 - 3x \geq 72$
   (d) $3y - 7 \leq 28$
   (e) $5 - 4x \leq 29$

4. For the one-dimensional particle in a box, the wavefunction $\Psi_1 = a(a - x)$ gives an energy $E_1 = 1.013h^2/8ma^2$. A second wavefunction $\Psi_2 = B \sin \pi x/a$ gives energy $E_2 = h^2/8ma^2$. Which of these is the true wavefunction?

5. For the reaction

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightarrow 2\,NH_{3(g)}$$

under standard conditions at 298 K, $\Delta H = -91.8$ kJ mol^{-1} and $\Delta S = -197$ J K^{-1} mol^{-1}. By calculating ΔG, determine whether or not the reaction is spontaneous.

14. Rearranging Equations

It is often necessary to rearrange an equation, whether to solve it or for some other purpose. There is only one rule to remember when doing so: perform exactly the same operation on each side. So, for example, if we add 4 to the left-hand side we must add 4 to the right-hand side.

Consider the very simple equation

$$x + 2 = 5$$

It is fairly obvious that $x = 3$, but subtracting 2 from either side gives

$$x + 2 - 2 = 5 - 2$$

which reduces to $x = 3$.

A more complicated example is

$$\frac{x - 2}{3} = 4$$

It is generally necessary to remove any fraction first. Do this by multiplying both sides by 3

$$\left(\frac{x - 2}{3}\right) \times 3 = 4 \times 3 \quad \text{or} \quad x - 2 = 12$$

Then add 2 to each side to give $x = 14$.

As a final example, consider the expression

$$\sqrt{(x - y)} = \frac{a + b}{c}$$

which we wish to transform to make x the subject, i.e. an expression of the form 'x equals . . . '. First remove the square root by squaring each side of the equation

$$\left(\sqrt{(x - y)}\right)^2 = \left(\frac{a + b}{c}\right)^2$$

or more simply

$$x - y = \left(\frac{a + b}{c}\right)^2$$

To leave x on its own, simply add y to each side

$$x - y + y = \left(\frac{a + b}{c}\right)^2 + y$$

which gives

$$x = \left(\frac{a + b}{c}\right)^2 + y$$

Dimerisation of benzoic acid

In benzene the molecules of benzoic acid C_6H_5COOH form a dimer. The equilibrium can be represented by the equation

$$(C_6H_5COOH)_2 \rightleftharpoons 2\,C_6H_5COOH$$

with an associated equilibrium constant K defined by

$$K = \frac{[C_6H_5COOH]^2}{[(C_6H_5COOH)_2]}$$

which relates the concentrations of the reactants and the products once equilibrium has been reached. To obtain the concentration of C_6H_5COOH, begin by multiplying both sides of the equation by

$[(C_6H_5COOH)_2]$ to give

$$K[(C_6H_5COOH)_2] = [C_6H_5COOH]^2$$

Then take the square root of each side

$$\sqrt{(K[(C_6H_5COOH)_2])} = \sqrt{([C_6H_5COOH]^2)}$$

which becomes

$$[C_6H_5COOH] = \sqrt{(K[C_6H_5COOH]^2)}$$

Raoult's law

Above a mixture of two liquids the vapour pressure p is given by the expression

$$p = x_1p_1^* + x_2p_2^*$$

where x_1 and x_2 are the mole fractions of the two components in the mixture, and p_1^* and p_2^* are the respective vapour pressures of the pure components.

To obtain the mole fraction x_2, first subtract the term $x_1p_1^*$ from each side to give

$$p - x_1p_1^* = x_1p_1^* + x_2p_2^* - x_1p_1^* \quad \text{or} \quad p - x_1p_1^* = x_2p_2^*$$

Then divide each side by p_2^* to give

$$\frac{p - x_1p_1^*}{p_2^*} = \frac{x_2p_2^*}{p_2^*} \quad \text{or} \quad x_2 = \frac{p - x_1p_1^*}{p_2^*}$$

Questions

1. Rearrange the following equations to make y the subject:
   (a) $x + y = 4$
   (b) $3x + 2y = 17$
   (c) $x^2 - y^2 = 5$
   (d) $4x^2y = 20$
   (e) $3x^2y^2 + 2 = 19$

2. Rearrange the ideal gas equation, $pV = nRT$, to make p, V, n and T in turn the subject. In this equation p represents pressure, V volume, n the amount of gas, R the gas constant and T the absolute temperature.

3. The phase rule

$$P + F = C - 2$$

relates the number of phases in a system with C components to the degrees of freedom F. Rearrange this equation to give an expression for F.

4. The change in Gibbs free energy, ΔG, is related to the changes in enthalpy, ΔH, and entropy, ΔS, by the equation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

where T is the absolute temperature. Obtain an expression for ΔS in general and when $\Delta G = 0$.

5. In the steady-state approximation of the analysis of the kinetics of the reaction for the decomposition of ethane, the equation

$$k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0$$

is obtained. Rearrange this equation to give an expression for $[CH_3]$.

6. As given in Chapter 12, the wavenumbers, $\tilde{\nu}$, of lines in the hydrogen atom are given by the equation

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

where R is the Rydberg constant and n_1 and n_2 are integers. Obtain an expression for n_2 from this equation.

15. Ratios and Proportionality

The ratio of two numbers is simply the fraction obtained when one is divided by the other. The ratio of 3 and 4 is consequently 3/4 or 0.75; alternatively we may choose to use the ratio of 4/3 if this is more appropriate.

The concept of proportionality will be familiar to most people. It is logical to expect that if we double the volume of a substance then its mass will also double. In this case we describe the relationship as direct proportionality.

Mathematically, we define two quantities as being in direct proportion if their ratio is constant. This would be the case for the two quantities x and y which take the following values:

x	2	4	6	8	10	12
y	3	6	9	12	15	18

Here we see that the ratio y/x has a constant value of 1.5. This simple equation can be arranged to give $y = 1.5x$, where we call 1.5 the constant of proportionality. Another way of defining direct proportionality is to say that the two quantities must obey a relationship of the form $y = kx$. This can also be written using the proportionality symbol as $y \propto x$.

Inverse proportionality may be less obvious, although it still frequently occurs in everyday life. A common example is the time taken to cover a fixed distance, which is inversely proportional to the speed of travel.

In mathematical terms, two quantities x and y would be inversely proportional if they had values such as:

x	5	10	15	20	25	30
y	30	15	10	7.5	6	5

In this case there is a constant product, so that $xy = 150$ in each case. More generally, x and y are said to be inversely proportional if $xy = k$, where k is again the proportionality constant. Using the proportionality symbol this can be written as $y \propto 1/x$.

Beer–Lambert law

The Beer–Lambert law can be expressed using the equation

$$A = \varepsilon cl$$

and gives the absorbance A of light passing through solution of concentration c for a distance l. The constant ε is known as the coefficient of extinction and is constant for a given material; for a given sample, l will also be constant.

If we define k as the product εl, the equation becomes

$$A = kc$$

and we see that the absorbance is directly proportional to concentration.

This relationship can be used in kinetic experiments where absorbance (measured with a spectrophotometer) can be monitored rather than concentration directly.

The ideal gas equation

The well-known ideal gas equation

$$pV = nRT$$

gives the pressure p of an amount n of ideal gas in terms of its volume V at temperature T. The quantity R is known as the gas constant.

For a fixed amount n of gas at constant temperature T, the three-constant term can be grouped and defined as $k = nRT$. The equation then becomes

$$pV = k$$

and it can be seen that the pressure and volume are inversely proportional.

Questions

1. Determine the nature of the relationship between x and y, including the value of any proportionality constant, from the following data:

x	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
y	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00

2. Determine the nature of the relationship between x and y, including the value of any proportionality constant, from the following data:

x	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00
y	10.0	5.00	3.33	2.50	2.00	1.67	1.43	1.25	1.11	1.00

3. Identify the nature of any proportionality relationships between x, y and z, giving the value of any proportionality constant, from the following data:

x	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00
y	3.00	6.00	9.00	12.00	15.00	18.00	21.00	24.00	27.00	30.00
z	1.00	0.50	0.33	0.25	0.20	0.167	0.143	0.125	0.111	0.100

4. The force F acting on a bond within a molecule is directly proportional to its displacement x from its usual length. A displacement of 5×10^{-12} m in Cl_2 results in a force of 1.6×10^{-9} N. What is the constant of proportionality?

5. Wavelength is inversely proportional to frequency. A wavelength of 510 nm corresponds to a frequency of 5.88×10^{14} Hz. Determine the constant of proportionality.

6. Cyclopropane isomerises to propene at 1000°C. The rate is 0.92 s^{-1} when the concentration of cyclopropane is 0.1 mol dm^{-3}, and 0.46 s^{-1} when the concentration of cyclopropane is 0.05 mol dm^{-3}. Deduce the relationship between rate and cyclopropane concentration, giving the value of any constants.

16. Factorials

The factorial of a number is simply the product of itself and each integer reducing by 1. For example, the factorial of 5 is

$$5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$$

In symbols the factorial of a number n is written as $n!$ Consequently the factorial of 5 as defined above can be denoted as 5!

Special cases

It is probably obvious that $1! = 1$, but less so that $0! = 1$.

Simplifying factorial expressions

A little thought shows that the definition of 5! given above can also be written as

$$5 \times 4! \quad \text{or} \quad 5 \times 4 \times 3!$$

since $4! = 4 \times 3 \times 2 \times 1$ and $3! = 3 \times 2 \times 1$.
This can be of use in simplifying expressions involving quotients of factorials such as

$$\frac{8!}{6!} = \frac{8 \times 7 \times 6!}{6!} = 8 \times 7 = 56$$

Nuclear magnetic resonance

This is a spectroscopic technique which allows the number of protons within each group in a molecule to be identified. For example, the NMR spectrum of ethanol CH_3CH_2OH would consist of three groups of protons, from the CH_3, CH_2 and OH groups. The signal due to each group of protons is split, according to the number of protons in an adjacent group. The general rule is that n protons in an adjacent group result in a splitting of the signal into $n + 1$ separate peaks. In this case the signal due to CH_3 will be split into 3 by the 2 protons on the adjacent group.

The relative intensities of such split peaks can be determined using a formula that involves factorials. In the case above, the signal due to CH_2 will be split into 4 by the 3 protons in the CH_3 group. The intensities of these four peaks are represented in symbols as ${}^3C_0$, ${}^3C_1$, ${}^3C_2$ and ${}^3C_3$. To calculate the relative intensity of each, use the general formula

$${}^nC_r = \frac{n!}{(n-r)!\,r!}$$

and substitute for n and r for each term. In the first one, $n = 3$ and $r = 0$ so

$${}^3C_0 = \frac{3!}{(3-0)!\,0!} = \frac{3!}{3! \times 0!} = \frac{1}{0!} = \frac{1}{1} = 1$$

The second term has $n = 3$ and $r = 1$, giving

$${}^3C_1 = \frac{3!}{(3-1)!\,1!} = \frac{3 \times 2!}{2! \times 1} = \frac{3}{1} = 3$$

using the fact that 3! can be written as $3 \times 2!$, as described previously.

The third term has $n = 3$ and $r = 2$, so

$${}^3C_2 = \frac{3!}{(3-2)!\,2!} = \frac{3 \times 2!}{1! \times 2!} = \frac{3}{1} = 3$$

Finally term four has $n = 3$ and $r = 3$, giving

$$^{3}C_{3} = \frac{3!}{(3-3)!\,3!} = \frac{3!}{0! \times 3!} = \frac{1}{0!} = \frac{1}{1} = 1$$

The relative intensities of the four peaks are therefore 1, 3, 3, 1.

Statistical mechanics

In summary, this is an area of physical chemistry where statistical methods are applied to the quantum model of atoms and molecules and used to calculate macroscopic thermodynamic quantities.

One of the problems which arises in statistical mechanics is how to distribute N molecules across a number of energy levels. Typically we would say that n_0 molecules occupy level 0 with energy ε_0, n_1 molecules occupy level 1 with energy ε_1, n_2 molecules occupy level 2 with energy ε_2, and so on, so that in general n_i molecules occupy energy level i with energy ε_i. The number of ways in which a given distribution can occur is known as the number Ω of complexions, and is given by the formula

$$\Omega = \frac{N!}{\Pi_i n_i!}$$

This introduces the symbol Π, which simply means take the product of the following quantities. So in this case $\Pi_i n_i!$ means $n_0! \times n_1! \times n_2! \times \ldots \times n_i!$.

As a specific example, consider the case where for the first three levels 4 molecules have energy ε_o, 2 molecules have energy ε_1 and 3 molecules have energy ε_2. Thus $n_o = 4$, $n_1 = 2$ and $n_2 = 3$, with the total N being $4 + 2 + 3 = 9$. The total number of ways in which this arrangement can be achieved is

$$\Omega = \frac{9!}{4!2!3!}$$

This can be evaluated directly using a calculator, or by simplifying in successive steps to give

$$\Omega = \frac{9!}{4!2!3!} = \frac{9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4!}{4!2!3!} = \frac{9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5}{2 \times 1 \times 3 \times 2 \times 1} = \frac{9}{3} \times \frac{8}{2} \times 7 \times \frac{6}{2} \times 5$$
$$= 3 \times 4 \times 7 \times 3 \times 5 = 1260$$

Questions

1. Evaluate the following without using a calculator:
   (a) 3!
   (b) 4!
   (c) 5!
   (d) 6!
   (e) 7!

2. Evaluate the following by using a calculator:
   (a) 10!
   (b) 12!
   (c) 15!
   (d) 25!
   (e) 36!

3. Simplify the following expressions:
   (a) $\frac{8!}{6!}$
   (b) $\frac{5!}{4!}$
   (c) $\frac{20!}{17!}$
   (d) $\frac{10!}{8!} \times \frac{5!}{7!}$
   (e) $\frac{36!}{30!}$

4. Evaluate the following terms:
   (a) ${}^4C_2$
   (b) ${}^5C_3$
   (c) ${}^5C_4$
   (d) ${}^8C_6$
   (e) ${}^8C_7$

5. Give the splitting patterns and the relative intensities of the peaks in the compound $CH_3CH_2CH_3$.

6. A system containing 10 molecules has 4 molecules with energy ε_o, 3 molecules with energy ε_1, 2 molecules with energy ε_2 and 1 molecule with energy ε_3. In how many ways can this arrangement be achieved?

SECTION

D

Functions

17. Functions of a Single Variable

When the value of a quantity depends on that of a second quantity, it is said to be a function of the second quantity or variable. For example, the mass of a standard piece of A4 paper will be a function of its thickness.

In mathematical notation, we would describe a function f of a single variable x as $f(x)$. The function can then be defined by setting $f(x)$ equal to some expression in x. An example would be

$$f(x) = x + 3$$

In this case the function is obtained by taking the variable x and adding 3 to it. Clearly the function in this case will have a different value for every value of x. To obtain the value of a function for a given value of x, we simply replace x by that variable in the above expression. Thus if $x = 2$, we substitute directly to give

$$f(2) = 2 + 3 = 5$$

so that 2 appears in place of x everywhere in the defining statement.

Functions can be more complicated than this. A second example is

$$f(x) = x^2 + \frac{1}{x}$$

in which setting $x = 2$ gives

$$f(2) = 2^2 + \frac{1}{2} = 4 + \frac{1}{2} = \frac{8}{2} + \frac{1}{2} = \frac{9}{2}$$

Also note that $f(0)$ isn't defined since this would involve the calculation of 1/0.

Heat capacity

The heat capacity, C_p, of nitrogen can be expressed in terms of absolute temperature T in the form

$$C_p(T) = a + bT + cT^{-2}$$

where a, b and c are constants which have the values

$$\begin{aligned} a &= 28.58\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \\ b &= 3.76 \times 10^{-3}\,\text{J K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} \\ c &= -5.0 \times 10^{4}\,\text{J K mol}^{-1} \end{aligned}$$

Thus the heat capacity of nitrogen at any temperature can be calculated. At room temperature, $T = 298$ K, and so

$$\begin{aligned} C_p(298\,\text{K}) &= 28.58\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} + (3.76 \times 10^{-3}\,\text{J K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} \times 298\,\text{K}) \\ &\quad + (-5.0 \times 10^{4}\,\text{J K mol}^{-1} \times (298\,\text{K})^{-2}) \\ &= 28.58\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} + 1.12\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} - 0.56\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \\ &= 29.14\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Notice how for each term the units combine so that we are adding three terms in J K^{-1} mol^{-1}.

Particle in a box

As we saw in Chapter 13, a one-dimensional box is a model often used in introductory quantum mechanics. The energy E of a particle of mass m moving in a box of width a is defined by the function $E(n)$ where

$$E(n) = \frac{n^2 h^2}{8\,m a^2}$$

and n is the quantum number which defines the energy levels. In this expression, h represents Planck's constant. In this function n is only allowed to take integer values from 1 upwards. This expression can be used to determine the difference between two energy levels, such as those define by $n = 3$ and $n = 4$. This difference will be given by

$$E(4) - E(3)$$

Substituting for n in the defining equation gives this difference as

$$\frac{4^2h^2}{8ma^2} - \frac{3^2h^2}{8ma^2} = \frac{16h^2}{8ma^2} - \frac{9h^2}{8ma^2} = \frac{7h^2}{8ma^2}$$

This can be converted to a numerical value for an electron of mass 9.1×10^{-31} kg confined in a one-dimensional box of length 3.5×10^{-10} m. Planck's constant h can be taken as 6.63×10^{-34} J s (Appendix 4). The energy difference will thus be

$$\frac{7 \times (6.63 \times 10^{-34}\,\text{J s})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-34}\,\text{kg} \times (3.5 \times 10^{-10}\,\text{m})^2} = \frac{7 \times 43.96 \times 10^{-68}\,\text{J}^2\,\text{s}^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-34}\,\text{kg} \times 12.25 \times 10^{-20}\,\text{m}^2}$$

This can now be simplified. The overall power of 10 will be $-68 - (-34 - 20) = -68 - (-54) = -68 + 54 = -14$. The remaining numbers can be grouped and evaluated to give

$$\frac{7 \times 43.96}{8 \times 9.1 \times 12.25} = 0.345$$

The units can be simplified by realising that 1 J = 1 kg m^2 s^{-2} (Appendix 2). The units then combine to give

$$\frac{(\text{kg m}^2\,\text{s}^{-2})^2\,\text{s}^2}{\text{kg m}^2} = \frac{\text{kg}^2\,\text{m}^4\,\text{s}^{-4}\,\text{s}^2}{\text{kg m}^2} = \text{kg m}^2\,\text{s}^{-2} = \text{J}$$

The overall answer is thus 0.345×10^{-14} J, or expressed slightly better as 3.45×10^{-15} J.

Questions

1. A function $f(x)$ is defined as $f(x) = 3x - 4$. Evaluate:
   (a) $f(-2)$
   (b) $f(0)$
   (c) $f(3)$

2. A function $f(x)$ is defined by $f(x) = 4x^2 - 2x - 6$. Evaluate:
   (a) $f(-3)$
   (b) $f(0)$
   (c) $f(2)$
   (d) $f(1/2)$

3. A function $g(y)$ is defined by

$$g(y) = \frac{1}{y} + \frac{2}{y^2} + \frac{3}{y^3}$$

   Evaluate:
   (a) $g(-2)$
   (b) $g(1/4)$
   (c) $g(4)$

   When is $g(y)$ undefined?

4. The relative density ρ of a solution of alcohol in water can be defined in terms of the mole fraction x of alcohol, i.e. in terms of the function $\rho(x)$. This function is defined by the equation

$$\rho(x) = 0.987 - 0.269x + 0.304x^2 - 0.598x^3$$

   Evaluate the relative density when $x = 0.15$.

5. The Lennard–Jones potential $V(r)$ gives the potential energy V between two molecules in terms of their separation r. It can be defined by the equation

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

where ε and σ are constants that depend on the nature of the interacting molecules. For oxygen, $\varepsilon = 1.63 \times 10^{-21}$ J and $\sigma = 358$ pm. Determine $V(350 \text{ pm})$ for oxygen.

6. Raoult's law gives the value of the vapour pressure p above a mixture of two liquids which have vapour pressures $p_1{}^*$ and $p_2{}^*$ respectively. If the mole fraction of component 1 is x_1 then

$$p(x_1) = x_1\, p_1{}^* + (1 - x_1)\, p_2{}^*$$

Calculate $p(0.300)$ at 100°C for a mixture of benzene (component 1) and toluene (component 2) with $p_1{}^* = 1.800 \times 10^5$ Pa and $p_2{}^* = 0.742 \times 10^5$ Pa.

18. Functions of Many Variables

It is probably obvious that in most cases the dependence between quantities is much more complicated than that of a function of a single variable. Although this chapter is concerned with functions of many variables, we will illustrate these by considering a function f of two variables x and y. The extension to further variables is then straightforward.

In mathematical notation the function referred to above would be denoted as $f(x, y)$. In the example where this is defined as

$$f(x, y) = 3x^2y - 4xy + 2y - 8$$

we would have

$$\begin{aligned} f(2, 1) &= (3 \times 2^2 \times 1) - (4 \times 2 \times 1) + (2 \times 1) - 8 \\ &= (3 \times 4 \times 1) - (4 \times 2 \times 1) + (2 \times 1) - 8 \\ &= 12 - 8 + 2 - 8 \\ &= -2 \end{aligned}$$

where x has been replaced by 2 and y has been replaced by 1.

Similarly,

$$\begin{aligned} f(0, -1) &= (3 \times 0^2 \times (-1)) - (4 \times 0 \times (-1)) + (2 \times (-1)) - 8 \\ &= 0 + 0 - 2 - 8 \\ &= -10 \end{aligned}$$

Note that if one variable is fixed, say $x = 3$, we have

$$\begin{aligned} f(3, y) &= (3 \times 3^2 \times y) - (4 \times 3 \times y) + 2y - 8 \\ &= (3 \times 9 \times y) - (4 \times 3 \times y) + 2y - 8 \\ &= 27y - 12y + 2y - 8 \\ &= 17y - 8 \end{aligned}$$

which is a function of the single variable y.

Vibration–rotation spectroscopy

The Born–Oppenheimer approximation states the vibrational and rotational energies of a molecule can be separated and the individual terms added. The overall energy E can thus be considered as a function of the vibrational quantum number v (taking values 0, 1, 2, ...) and the rotational quantum number J (which independently takes values 0, 1, 2, ...). For a diatomic molecule it can be approximated by the function

$$E(v, J) = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + BJ(J + 1)h$$

where B is the rotational constant of the molecule and h is Planck's constant.

Selection rules tell us which transitions between rotational and vibrational levels are allowed. The values of v may increase or decrease by 1. Similarly the values of J may independently increase or decrease by 1. For a transition between vibrational levels v'' and v', where $v' - v'' = 1$, we have

$$E(v'', J'') = \left(v'' + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + BJ''(J'' + 1)h$$

and

$$E(v', J') = \left(v' + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + BJ'(J' + 1)h$$

so that

$$E(v', J') - E(v'', J'') = (v' - v'')h\nu_0 + B[J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]h$$

denoting the rotational level in the upper vibrational state as J' and that in the lower vibrational state as J''. Since $v' - v'' = 1$, this simplifies to

$$E(v', J') - E(v'', J'') = h\nu_0 + B[J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]h$$

If $J' = J'' + 1$, the square bracket becomes

$$\left[(J'' + 1)(J'' + 2) - J''(J'' + 1)\right] = J''^2 + J'' + 2J'' + 2 - J''^2 - J'' = 2J'' + 2$$

This can also be written as $2\,(J'' + 1)$, and so

$$E(v', J') - E(v'', J'') = h\nu_0 + 2Bh\,(J'' + 1) = h\nu_0 + 2BhJ'$$

Since J' can take only integral values these energy levels are equally spaced. The resulting branch of the spectrum is known as the R branch.

Three-dimensional harmonic oscillator

The potential energy V of a three-dimensional harmonic oscillator depends on the position of a particle in space, as described by the three coordinates x, y and z. It can thus be considered to be a function of these variables written as $V(x, y, z)$ and defined by the equation

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$$

where k_x, k_y and k_z are force constants in each of the three directions.

Consider a three-dimensional harmonic oscillator in which $k_x = 100$ N m^{-1}, $k_y = 150$ N m^{-1}, and $k_z = 250$ N m^{-1}. The potential energy when $x = 0.5$ nm, $y = 0.7$ nm and $z = 0.9$ nm could be calculated by substituting in the expression above to give

$$\begin{aligned} V(0.5\,\text{nm},\ 0.7\,\text{nm},\ 0.9\,\text{nm}) = &\left(\frac{1}{2} \times 100\,\text{N}\,\text{mol}^{-1} \times (0.5\,\text{nm})^2\right) \\ &+ \left(\frac{1}{2} \times 150\,\text{N}\,\text{mol}^{-1} \times (0.7\,\text{nm})^2\right) \\ &+ \left(\frac{1}{2} \times 250\,\text{N}\,\text{mol}^{-1} \times (0.9\,\text{nm})^2\right) \end{aligned}$$

Remembering that 1 nm $= 10^{-9}$ m (Appendix 1) and consequently that 1 nm$^2 = 10^{-18}$ m^2 allows us to evaluate this as

$$\begin{aligned} V(0.5\,\text{nm}, 0.7\,\text{nm}, 0.9\,\text{nm}) &= (0.5 \times 100\,\text{N}\,\text{mol}^{-1} \times 0.25 \times 10^{-18}\,\text{m}^2) + (0.5 \times 150\,\text{N}\,\text{mol}^{-1} \\ &\quad \times 0.49 \times 10^{-18}\,\text{m}^2) + (0.5 \times 250\,\text{N}\,\text{mol}^{-1} \times 0.81 \times 10^{-18}\,\text{m}^2) \\ &= (12.5 \times 10^{-18}\,\text{N}\,\text{m}) + (36.75 \times 10^{-18}\,\text{N}\,\text{m}) + (101.25 \times 10^{-18}\,\text{N}\,\text{m}) \\ &= 150.5 \times 10^{-18}\,\text{N}\,\text{m} \end{aligned}$$

Since 1 N m = 1 J and 10^{-18} J is a commonly used unit for small energies known as an attojoule, aJ (see Appendix 1), the final answer can be written as

$$V(0.5\text{ nm}, 0.7\text{ nm}, 0.9\text{ nm}) = 150.5\text{ aJ}$$

Questions

1. A function $f(x, y)$ is defined by $f(x,\ y) = 1 + 2x - 3y$. Evaluate:
   (a) $f(1, 1)$
   (b) $f(0, 0)$
   (c) $f(-2, 0)$
   (d) $f(-3, -2)$
   (e) $f(0, 3)$

2. A function $g(x, y, z)$ is defined by $g(x, y, z) = 3x^2 - 4y + z$. Evaluate:
   (a) $g\,(1, 0, -1)$
   (b) $g\,(2, 2, 0)$
   (c) $g\,(-3, -2, 1)$
   (d) $g\,(-2, 0, 3)$
   (e) $g\,(-3, 4, -2)$

3. A function $f(x, y)$ is defined by $f(x, y) = 2x^2y - 3xy^2$. Evaluate:
   (a) $f(2, 1)$
   (b) $f(0, 3)$
   (c) $f(-2, 1)$
   (d) $f(1, -2)$
   (e) $f(-1, -2)$

4. The ideal gas equation can be rearranged and expressed as a function in T and V as

$$p(T,\ V) = \frac{nRT}{V}$$

   where p is pressure, V volume, T absolute temperature, and n the amount of gas. R is the gas constant, 8.314 J K^{-1} mol^{-1}. Evaluate p (298 K, 1.5 m^3) for 2.5 mole of an ideal gas.

5. The energy E of a three-dimensional particle in a box can be expressed in terms of the three quantum numbers n_x, n_y and n_z as

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

   where a, b and c are the dimensions of the box in the x, y and z directions respectively, h is Planck's constant, and m is the mass of the particle. For an electron of mass 9.11×10^{-31} kg, evaluate E (1,2,1) for a box with $a = b = c = 200$ pm.

19. Natural Logarithms

If three numbers a, b and c are related by the equation

$$a = b^c$$

then c is said to be the logarithm of a to the base b. This would be expressed in terms of an equation as

$$c = \log_b a$$

Three numbers which obey such a relationship would be

$$8 = 2^3$$

so that

$$3 = \log_2 8$$

Logarithms can be taken to any base, which does not have to be an integer. In practice, there are only two bases which need to be considered for chemistry.

The first of these is the exponential number e, which has the value 2.718 to 3 decimal places. Logarithms to the base e are known as natural logarithms and denoted as ln; the natural logarithm of x is thus written as $\ln x$.

It is useful to construct a table of various logarithmic values

x	0.10	0.25	0.50	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
$\ln x$	−2.30	−1.39	−0.693	0.000	0.405	0.693	0.916	1.099	1.25	1.39

from which the graph shown in Fig. 19.1 can be constructed.

From the graph it can be seen that any fractional value of x leads to a negative value of $\ln x$. Also, negative values of x have deliberately been excluded and plugging these into a calculator immediately shows that $\ln x$ is not defined in such cases.

Rules of logarithms

These rules apply to logarithms taken to any base.

- If $a = b \times c$, then $\ln a = \ln b + \ln c$, i.e. if two numbers are multiplied, the logarithm of the result is obtained by adding the individual logarithms.

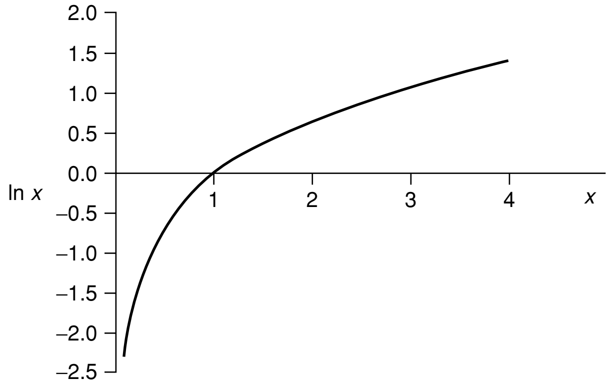


Figure 19.1 Graph of ln x against x

For example, since $12 = 3 \times 4$ then $\ln 12 = \ln 3 + \ln 4$. Since $\ln 3 = 1.099$ and $\ln 4 = 1.386$, we have $\ln 12 = 1.099 + 1.386 = 2.485$, which is correct.

- If $a = b/c$, then $\ln a = \ln b - \ln c$, i.e. if one number is divided by another, the logarithm of the result is obtained by taking the difference of the logarithms.

For example, since $5 = 10/2$ then $\ln 5 = \ln 10 - \ln 2$. Since $\ln 10 = 2.303$ and $\ln 2 = 0.693$, we have $\ln 5 = 2.303 - 0.693 = 1.610$, which is correct.

- If $a = b^c$, then $\ln a = c \ln b$, i.e. if one number is raised to a power, the logarithm of the result is obtained by multiplying the logarithm of that number by the power.

For example, since $9 = 3^2$, then $\ln 9 = 2 \ln 3$. Since $\ln 3 = 1.099$, we have $\ln 9 = 2 \times 1.099 = 2.198$, which is correct.

Nernst equation

This allows us to predict the electromotive force (EMF), E, of an electrochemical cell under a specified set of conditions. The EMF under standard conditions is easily predicted from tables of data and gives us the standard EMF usually denoted by $E^{\ominus}$. The relationship between these quantities is given by the equation

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

where R is the gas constant, T the absolute temperature in K, and F a constant known as the Faraday constant (Appendix 4).

The quantities n and Q are best introduced via a specific example. For the electrochemical cell overall reaction

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}{}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+}{}_{(aq)}$$

we have

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

which is the ratio of the concentrations of the products multiplied together and the concentrations of the reactants multiplied together, ignoring any solid species. In this case $n = 2$, which is the numerical amount of electrons (i.e. the 'number of moles', with no units) transferred in the reaction.

The standard electromotive force $E^{\ominus}$ for the above reaction is 1.10 V. For a cell in which $[Zn^{2+}] = 1.5 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} and $[Cu^{2+}] = 0.100$ mol dm^{-3}, substituting in the Nernst equation gives

$$\begin{aligned} E &= 1.10\,\text{V} - \frac{8.314\,\text{JK}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \times 298\,\text{K}}{2 \times 96485\,\text{C}\,\text{mol}^{-1}} \ln\left(\frac{1.5 \times 10^{-5}\,\text{mol dm}^{-3}}{0.100\ \text{mol dm}^{-3}}\right) \\ &= 1.10\,\text{V} - 0.013\,\text{J}\,\text{C}^{-1} \times \ln\left(1.5 \times 10^{-4}\right) \end{aligned}$$

At this point it must be realised that 1 J C^{-1} = 1 V (Appendix 2), so that the units in this equation are consistent and

$$\begin{aligned} E &= 1.10\,\text{V} - (0.013\,\text{V} \times -8.80) \\ &= 1.10\,\text{V} + 0.114 \\ &= 1.21\,\text{V} \end{aligned}$$

giving the answer to an appropriate number of decimal places.

Entropy of expansion of an ideal gas

When an ideal gas expands at constant temperature its entropy S increases. This is consistent with the increase in disorder which occurs as the gas molecules are able to move over larger distances. If the gas expands from volume V_1 to volume V_2, the entropy change ΔS is given by

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

where n is the amount of gas, R the gas constant, V_1 the initial volume, and V_2 the final volume.

Thus if 3 moles of an ideal gas expands from a volume of 5 dm^3 to a volume of 20 dm^3, we have

$$\begin{aligned}\Delta S &= 3\,\text{mol} \times 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times \ln\left(\frac{20\,\text{dm}^3}{5\,\text{dm}^3}\right)\\ &= 24.942\text{ J K}^{-1} \times \ln 4\\ &= 24.942\text{ J K}^{-1} \times 1.386\\ &= 34.6\text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

Questions

1. Write the following expressions in terms of logarithms:
   (a) $9 = 3^2$
   (b) $16 = 4^2$
   (c) $16 = 2^4$
   (d) $27 = 3^3$
   (e) $125 = 5^3$

2. Evaluate the following using a calculator:
   (a) $\ln 2.5$
   (b) $\ln 6.37$
   (c) $\ln 1.0$
   (d) $\ln 0.256$
   (e) $\ln 0.001$

3. Verify the following relationships using a calculator:
   (a) $\ln 20 = \ln 4 + \ln 5$
   (b) $\ln 10 = \ln 2 + \ln 5$
   (c) $\ln 10 = \ln 30 - \ln 3$
   (d) $\ln 6 = \ln 18 - \ln 3$
   (e) $\ln 9 = 2 \ln 3$

4. The entropy S of a system is related to the number W of possible configurations of a particular state of the system by $S = k \ln W$, where k is Boltzmann's constant. What is the value of S for a system of 3 molecules for which $W = 6$?

5. The change $\Delta G^{\ominus}$ in Gibbs free energy is related to the equilibrium constant K for a reaction by the equation $\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$, where R is the gas constant, and T is the absolute temperature. Calculate $\Delta G^{\ominus}$ for the reaction

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)}$$

   for which $K = 1.8 \times 10^{-5}$ at 298 K.

20. Logarithms to Base 10

The other logarithms commonly used in chemistry are those to base 10. Returning to the basic definition introduced in the previous chapter, i.e if

$$a = b^c \qquad \text{then } c = \log_b a$$

and considering simple examples such as

$$100 = 10^2 \qquad \text{so that } 2 = \log_{10} 100$$

and

$$1000 = 10^3 \qquad \text{so that } 3 = \log_{10} 1000$$

it becomes apparent that the logarithm to base 10 of a power of 10 is simply the power itself.

A little thought should suggest that representing a series of values with their logarithms gives a straightforward way of condensing the values of quantities which vary by several orders of magnitude.

The logarithm of a number x is normally abbreviated to log x, i.e. if the subscript denoting the base is omitted then we assume that the base is 10.

Relationship between ln *x* and log *x*

The table below shows the values of ln x and log x for several values of x.

x	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$\ln x$	−0.693	0.000	0.405	0.693	0.916	1.099
$\log x$	−0.301	0.000	0.176	0.301	0.398	0.477

In each case the ratio ln x/log x has the value 2.303. It thus follows that:

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Acidity of solution

This is usually measured using pH, which is defined as

$$\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3})$$

Note the fact that the concentration $[H^+]$ is divided by its units. This ensures that we are taking the logarithm of a pure number; the result itself will also be a pure number without units.

The term p appears elsewhere in solution chemistry. For example, $\text{p}K_a = -\log 10\ K_a$, where K_a is the acidity constant.

Consider a solution of hydrochloric acid in which $[H^+] = 0.01$ mol dm^{-3}. Substituting into the definition above gives:

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.01 \text{ mol dm}^{-3}/\text{mol dm}^{-3}) = -\log_{10}(0.01)$$

This is easily evaluated using a calculator, but writing 0.01 as 10^{-2} and simply taking the power −2 as being $\log_{10}10^{-2}$, we then have

$$\text{pH} = -(-2) = 2$$

which gives us a ready method for calculating the pH of an acidic solution if its hydrogen ion concentration can be written as an exact power of 10.

Beer–Lambert law

We saw in Chapter 15 that when light passes through a solution the absorbance A of the light is directly proportional to the concentration c of the solution. In fact, it is also proportional to the thickness l of solution through which the light passes and a constant ε known as the absorption coefficient. The Beer-Lambert law combines these relationships into one equation, $A = \varepsilon cl$.

The absorbance itself is defined in terms of the incident intensity, I_0, and the transmitted intensity, I, by the equation

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Thus if $I = I_0$, then $I_0/I = 1$ and $A = \log_{10} 1 = 0$, i.e. if the incident and transmitted beams have the same intensity there is zero absorbance.

The ratio of the transmitted to incident light intensities is defined as the transmittance, T, where

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Consequently the reciprocal of T can be written as

$$T^{-1} = \frac{I_0}{I} \qquad \text{and so} \qquad A = \log T^{-1}$$

Using the rules of logarithms introduced in the previous chapter leads to

$$A = -\log T$$

Questions

1. Write the logarithm to base 10 of:
   (a) 10
   (b) 10^4
   (c) 10^8
   (d) 10^{-3}
   (e) 10^{-6}

2. Use the relationship between log and ln to determine:
   (a) $\ln 10^2$
   (b) $\ln 10^5$
   (c) $\ln 10^{10}$
   (d) $\ln 10^{-7}$
   (e) $\ln 0.01$

3. Evaluate the following using a calculator:
   (a) $\log 4.18$
   (b) $\log (3.16 \times 10^4)$
   (c) $\log (7.91 \times 10^{-4})$
   (d) $\log 0.003\,27$
   (e) $\log 3028$

4. What is the pH of an acidic solution having a hydrogen ion concentration of:
   (a) 0.01 mol dm^{-3}
   (b) 0.002 mol dm^{-3}
   (c) 5.0 mol dm^{-3}
   (d) 0.1014 mol dm^{-3}
   (e) 1.072 mol dm^{-3}

5. The Debye–Hückel limiting law gives the mean activity coefficient $\gamma_\pm$ of a pair of ions as:

   $$\log \gamma_\pm = -(0.509\,\text{kg}^{1/2}\,\text{mol}^{-1/2})\,|z_+ z_-|\,\sqrt{I}$$

   where z_+ and z_- are the units of charge on the respective ions, and I is the ionic strength. The term $|z_+ z_-|$ means take the magnitude of this product with no regard to sign.

   Rewrite the Debye–Hückel limiting law for $\ln \gamma_\pm$.

6. The intensity of an incident beam is reduced by 60%. Calculate the absorbance and transmittance of this beam.

21. The Exponential Function

The exponential function is represented as

$$f(x) = e^x$$

where e takes the value 2.718. This is not an exact value, although it is programmed into electronic calculators far more precisely so normally this is not a problem.

To investigate the behaviour of this function it is useful to draw up a table of values, as below:

x	−2.5	−2.0	−1.5	−1.0	−0.5	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$f(x)$	0.082	0.135	0.223	0.368	0.607	1.00	1.65	2.72	4.48	7.39	12.2

A graphical plot of these values is shown in Fig. 21.1.

First of all notice that the exponential function is never negative; the exponential of a negative number is always a fraction however. For positive values of x, the exponential function increases rapidly. This is what is meant by the commonly used term 'exponential growth', although strictly speaking this should only be used when the exact exponential function is used.

If you have verified any of the values in the above table, you may have noticed that to generate exponentials involved a sequence such as 'SHIFT' followed by 'ln'. There is a reason for this, which we will return to in Chapter 22.

The graph in Fig. 21.2 shows the behaviour of the function $f(x) = e^{-x}$, which is known as 'exponential decay'. Note that the value of the exponential becomes ever closer to zero but never actually reaches it.

First order kinetics

Kinetics is the study of the speeds with which reactions take place, and a study of it provides us with valuable information on the mechanisms of reactions. As we saw in Chapter 11, the rate of a reaction is quoted in units of mol dm^{-3} s^{-1} and shows how the concentration of a reactant varies with time. It is the mechanism of a reaction which determines its order n that appears in the general equation

$$rate = kc^n$$

where c is the concentration of reactant, and k a constant known as the rate constant which varies only with temperature. Thus for a first-order reaction, $n = 1$ and the equation becomes

$$rate = kc$$

Analysis of this equation, using techniques we have not yet met, leads to the relationship

$$c = c_0 e^{-kt}$$

which gives the concentration c of a reactant after time t in terms of its initial value c_0. A graph of c against t (Fig. 21.3) thus demonstrates this exponential decay.

The reaction

$$NH_2NO_{2(aq)} \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(l)}$$

in alkaline solution is first order with a rate constant of 9.3×10^{-5} s^{-1}.

Consider a solution of NH_2NO_2 which is initially 0.15 mol dm^{-3}. To determine the concentration after 30 minutes, we first need to convert t into units consistent with k. Thus 30 minutes is equivalent to 30 × 60 s or 1800 s. We then simply substitute in the first-order rate equation.

$$\begin{aligned} c &= 0.15\,\text{mol dm}^{-3} \times \exp(-9.3 \times 10^{-5}\,\text{s}^{-1} \times 1800\,\text{s}) \\ &= 0.15\,\text{mol dm}^{-3} \times \exp(-0.1674) \\ &= 0.15\,\text{mol dm}^{-3} \times 0.846 \\ &= 0.13\,\text{mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

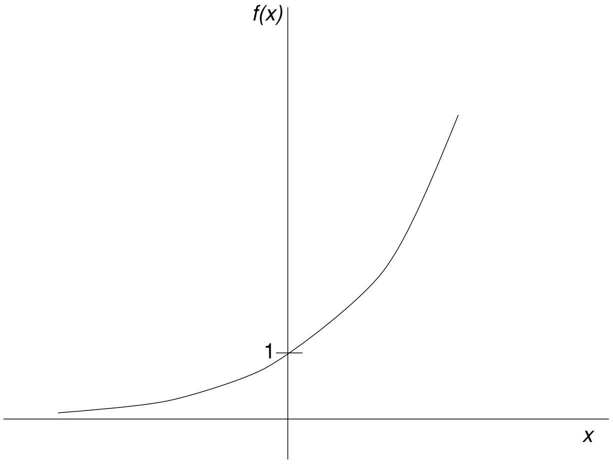


Figure 21.1 Graph of f (x) against x with f (x) = e^x

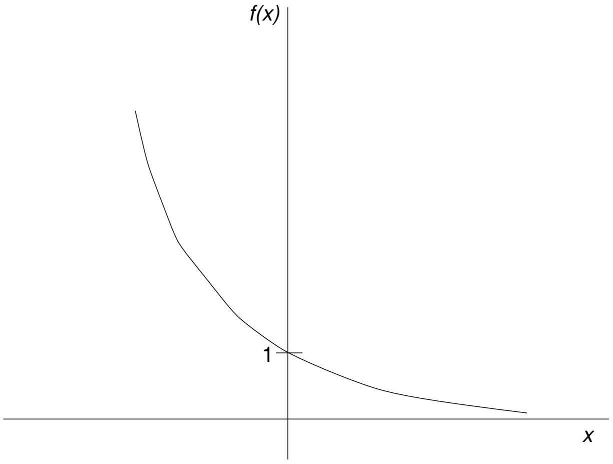


Figure 21.2 Graph of f (x) against x with f (x) = e^{-x}

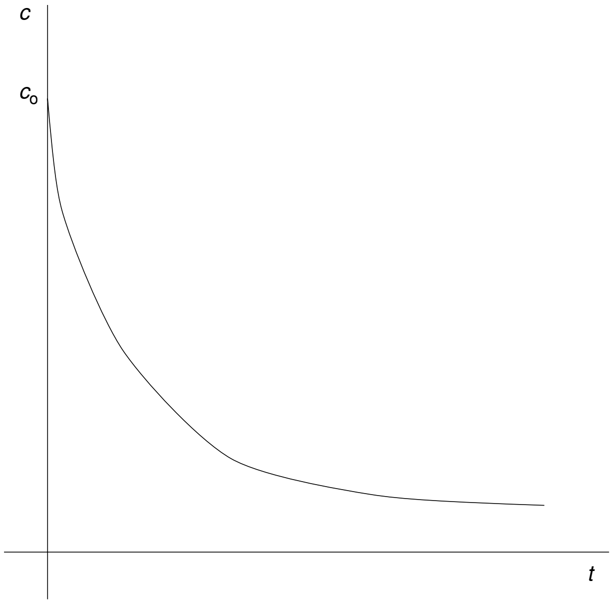


Figure 21.3 Graph of concentration c against time t for a first-order reaction

Notice that the units of s^{-1} and s within the exponential cancel. It is always the case that we can only take the exponential of a pure number without units. The result will also be a pure number without units. Note also that we have written $\exp(-0.1674)$ rather than $e^{-0.1674}$; this convention is often used for clarity, particularly when the expression within the exponential is complicated.

Boltzmann distribution law

The Boltzmann distribution law allows us to determine the fraction of molecules existing within two energy states ε_i and ε_j. If the number of molecules in each is n_i and n_j respectively, the ratio of these two populations is given by the equation

$$\frac{n_i}{n_j} = \exp\left[\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{kT}\right]$$

where k is the Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J K^{-1}), and T is the absolute temperature, expressed in Kelvin, K. Note the use of an expression of the form $\exp(x)$ rather than e^x for this relatively complicated expression.

The gas in a carbon dioxide laser consists of a mixture of helium, carbon dioxide and nitrogen. The rotational energy levels in carbon dioxide become populated through collisions with nitrogen, the former being 3.58×10^{-22} J higher in energy than those in the latter. The ratio of the number of carbon dioxide molecules to the number of nitrogen molecules with this populated level is given by

$$\begin{aligned}\frac{n_{CO_2}}{n_{N_2}} &= \exp\left[\frac{-3.58 \times 10^{-22}\,\text{J}}{1.38 \times 10^{-23}\,\text{J}\,\text{K}^{-1} \times 298\,\text{K}}\right] \\ &= \exp\left[\frac{-3.58 \times 10^{-22}\,\text{J}}{4.11 \times 10^{-21}\,\text{J}}\right] \\ &= \exp(-0.0871) \\ &= 0.917\end{aligned}$$

Note that this gives the ratio of the two populations. To obtain the fraction of molecules that have CO_2 populated, we have to divide by the total population, which is 0.917 + 1 or 1.917. The fraction required is then 0.917/1.917 or 0.478.

Questions

1. Evaluate:
   (a) e^2
   (b) e^{10}
   (c) $e^{1.73}$
   (d) $e^{2.65}$
   (e) $e^{9.9}$

2. Evaluate:
   (a) e^{-3}
   (b) e^{-7}
   (c) $e^{-2.19}$
   (d) $e^{-3.83}$
   (e) $e^{-4.7}$

3. The wavefunction Ψ for the 1s orbital of the hydrogen atom is given by

$$\Psi = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

   where the Bohr radius $a_0 = 5.292 \times 10^{-11}$ m and $\pi = 3.142$. Calculate the value of Ψ when $r = 2.43 \times 10^{-11}$ m.

4. Radioactive decay is a first order process, so the number of nuclides n after time t is given by

$$n = n_0 e^{-kt}$$

   where n_0 is the initial number of nuclides present and k is the rate constant. The decay of uranium–238 has a rate constant k of 1.54×10^{-10} year^{-1}. What fraction of material has decayed after 4.51×10^9 years?

22. Inverse Functions

In simple terms an inverse function 'undoes' the effect of the original function. If the original function is $f(x)$, this inverse function is denoted by arc $f(x)$ or $f^{-1}(x)$. Note that the latter form $f^{-1}(x)$ does not mean the reciprocal of $f(x)$.

Suppose that a function $f(x)$ is defined as

$$f(x) = 4x + 3$$

It is helpful when thinking about inverse functions to consider what this means in words. This function could be described as 'take the input x, multiply by 4, and add 3'. To determine the inverse, we then undo each of these operations in reverse order. This would give 'subtract 3, and divide by 4'. In symbols, the definition is

$$\text{arc } f(x) = \frac{x-3}{4}$$

One of the particularly important cases of inverse functions used in chemistry is that involving logarithms and exponentials. The inverse of $\ln x$ is e^x, while the inverse of e^x is $\ln x$. Since the inverse undoes the effect of a function, it follows that

$$\ln e^x = x \quad \text{and} \quad e^{\ln x} = x$$

Similarly, for logarithms to base 10

$$\log 10^x = x \quad \text{and} \quad 10^{\log \text{x}} = x$$

so the inverse of $\log x$ is 10^x, and the inverse of 10^x is $\log x$.

The inverses of trigonometric functions are considered in Chapter 27.

The Arrhenius equation

This gives the variation of the rate constant k with absolute temperature T, and is expressed through the equation

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

where A is a constant known as the pre-exponential factor, E_a is the activation energy for the reaction, and R is the gas constant.

Taking natural logarithms of each side of this equation gives

$$\ln k = \ln (Ae^{\frac{-E_a}{RT}})$$

The right-hand side can be expanded using the rules of logarithms to give

$$\ln k = \ln A + \ln e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Since the final term involves taking the natural logarithm of an exponential, these functions effectively cancel each other out so that

$$\ln e^{\frac{-E_a}{RT}} = -\frac{E_a}{RT}$$

The transformed Arrhenius equation thus becomes

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Equilibrium constants

The standard change in the Gibbs free energy $\Delta G^\ominus$ for the reaction

$$\text{n-butane} \rightleftharpoons \text{isobutane}$$

is 6.6 kJ mol^{-1}. This value can be used to determine the equilibrium constant K for the reaction at 1000 K, using the relationship

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

which was met in Chapter 19, where R is the gas constant, and T the absolute temperature.

Rearranging the equation gives

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT}$$

Substituting values into this gives

$$\ln K = -\frac{6.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1000 \text{ K}} = -0.794$$

If $\ln K = -0.794$, it follows that $K = e^{-0.794}$, which has the value 0.45. Note that we can only take the logarithm or exponential of a quantity without units; the result will also have no units. This can be a useful check in calculations.

Questions

1. Determine arc $f(x)$, if $f(x) = 4x + 7$.

2. Determine arc $f(x)$, if $f(x) = \ln(3x + 1)$.

3. Determine arc $g(y)$, if $g(y) = 2e^{3y}$.

4. In first-order reactions the concentration c varies with time t according to the equation

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

where c_0 is the initial concentration and k the rate constant. Obtain an expression for c without using logarithms.

5. The Nernst equation gives the electromotive force (EMF) E of an electrochemical cell as a function of the absolute temperature T as

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

where $E^\ominus$ is the EMF of the cell under standard conditions, R is the gas constant, n the amount of charge transferred, F the Faraday, and Q the reaction quotient. Determine the value of Q when $E = -0.029$ V, $E^\ominus = 0.021$ V, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298$ K, $n = 2$, and $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$.

6. The Debye–Hückel limiting law gives the activity coefficient $\gamma_\pm$ as

$$\log \gamma_\pm = -0.51\, |z_+ z_-| \sqrt{\left(\frac{I}{\text{mol dm}^{-3}}\right)}$$

where z_+ and z_- are the ionic charges (in units of e), and I is the ionic strength. Determine $\gamma_\pm$, if $z_+ = 2$, $z_- = 1$, and $I = 0.125 \text{ mol dm}^{-3}$.

23. The Equation of a Straight Line

Straight line graphs are particularly important in chemistry. This is because they can be used to measure quantities and predict values in a more precise way than can be done for a curve.

Consider first of all the equation

$$y = 4x + 3$$

It is straightforward to construct a table showing different values of y for each chosen value of x. Such a table might look like:

x	0	1	2	3	4	5
y	3	7	11	15	19	23

If we plot these values we obtain a straight line (Fig. 23.1). The point where the line crosses the y-axis is called the intercept and in this case has the value 3. The gradient can be found by taking the distance between the y values, i.e. 23 – 3 or 20, and dividing by the corresponding difference in x values, i.e. 5 – 0 or 5. This gives a gradient of 20/5, or 4.

Comparison of these results with the equation above suggests that if we call the gradient m and the intercept c, the equation of a straight line can be written in general terms as $y = mx + c$.

Consider now the equation

$$y = 3x^2 - 1$$

Repeating the exercise above, the following table is obtained:

x	0	1	2	3	4	5
y	−1	2	11	26	47	74

Plotting these values gives a curve (Fig. 23.2). As noted above, this is much less straightforward to draw (at least by hand) and to obtain useful data from. It is much more useful if we can transform this data to give a straight line plot.

The table is repeated below, but an additional line has been added to give values of x^2.

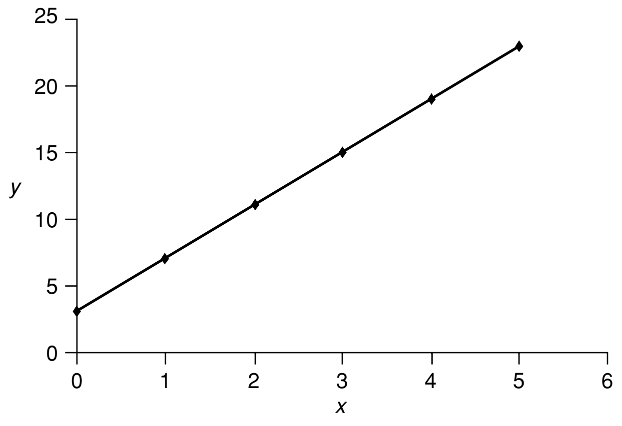


Figure 23.1 Graph of y against x for the relationship y = 4x + 3

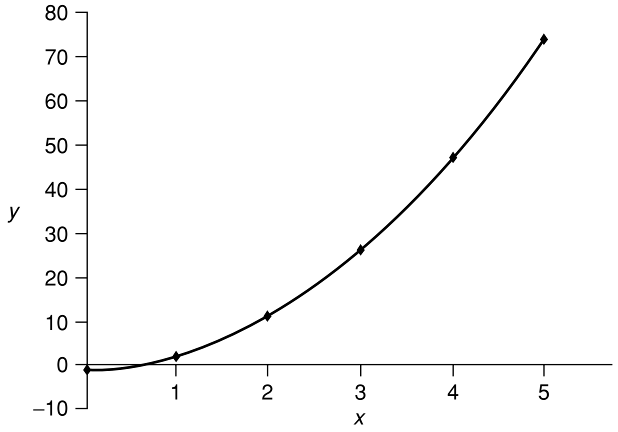


Figure 23.2 Graph of y against x for the relationship y = 3x^2 − 1

x	0	1	2	3	4	5
y	−1	2	11	26	47	74
x^2	0	1	4	9	16	25

Plotting y against x^2, gives a straight line (Fig. 23.3). As you might expect from the previous example, the gradient is 3 and the intercept is –1.

This idea can be extended to include the y-axis. Thus a function of x called $X(x)$ and a function of y called $Y(y)$ are related by an equation of the form

$$Y = mX + c$$

A plot of $Y(y)$ against $X(x)$ will give a straight line having gradient m and intercept c.

Heat capacity of methane

The molar heat capacity C_p of methane varies with absolute temperature T according to the equation

$$\frac{C_p}{\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}} = 22.34 + 0.0481\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)$$

If we rewrite this as

$$\frac{C_p}{\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}} = 0.0481\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right) + 22.34$$

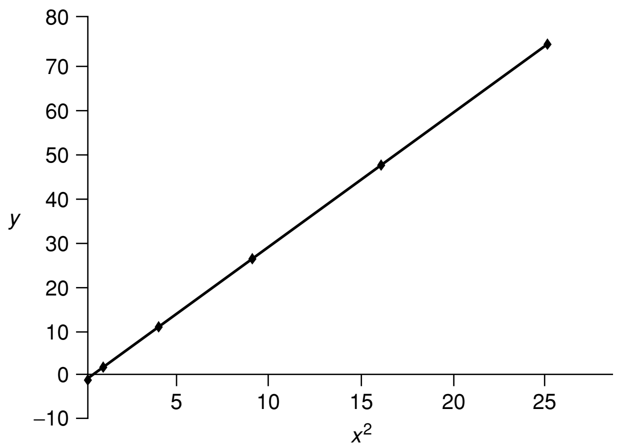


Figure 23.3 Graph of y against x^2 for the relationship y = 3x^2 − 1

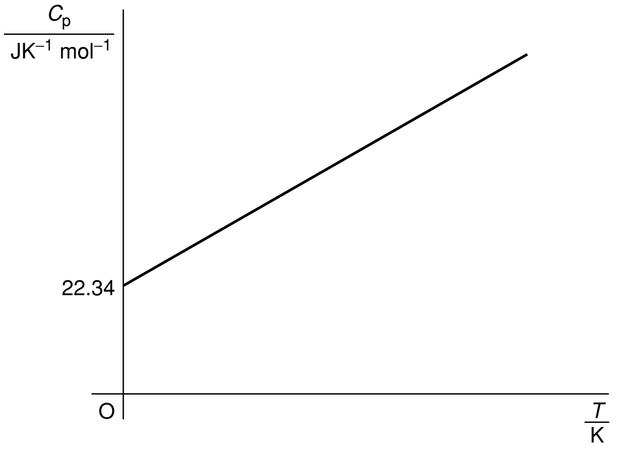


Figure 23.4 Graph of heat capacity C_p against absolute temperature T for methane

it is more obviously in the form $y = mx + c$. Comparing equivalent terms shows that if C_p/J K^{-1} mol^{-1} is plotted on the y-axis against T/K on the x-axis, a straight line will be obtained having gradient 0.0481 and intercept 22.34. This can be verified by drawing up a table as before and plotting the graph (Fig. 23.4).

Beer–Lambert law

As seen previously in Chapters 15 and 20, this law is most commonly expressed in the form

$$A = \varepsilon c l$$

where A is the absorbance of light when it passes through a thickness l of a solution of concentration c having a molar absorption coeffiecient ε. Since l and ε are constant for a given experiment, A will be a function of c only, so grouping the constants in brackets allows us to write

$$A = (\varepsilon l)c$$

Comparison with the general equation of a straight line yields potential problems as the symbol for c is being used in two different contexts. In this case denote the intercept as k giving the general equation as $y = mx + k$. Comparison of equivalent terms then shows that $k = 0$ and the equation is actually of the form $y = mx$. Thus plotting A on the y-axis against c on the x-axis gives a straight line of gradient εl passing through the origin (Fig. 23.5).

Note that this can be used as the basis of a technique for determining ε, since l is generally known.

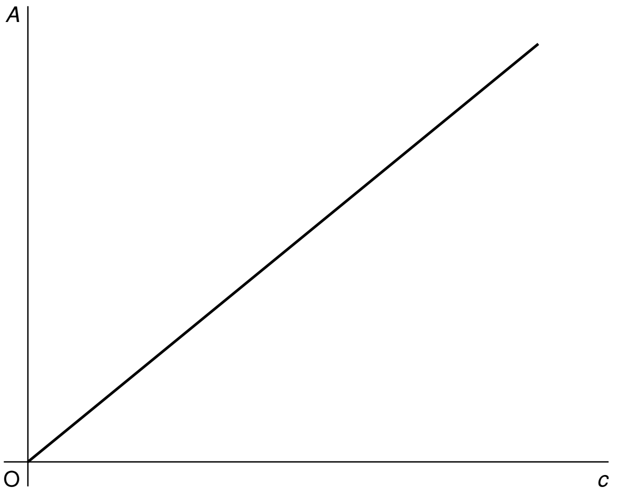


Figure 23.5 Beer–Lambert plot of absorbance A against concentration c

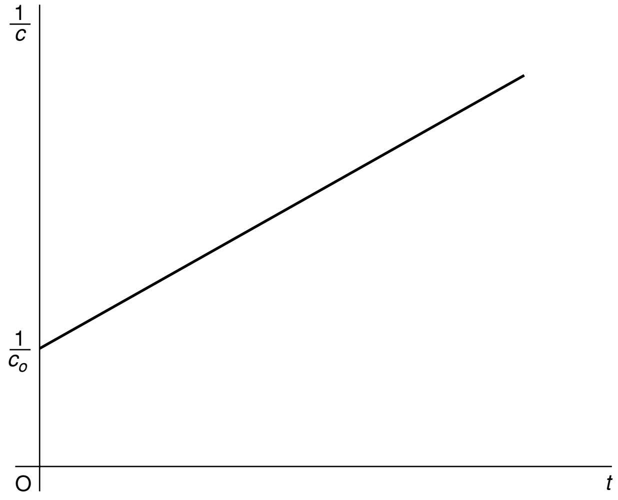


Figure 23.6 Graph of reciprocal of concentration 1/c against time t for a second-order reaction

Second-order kinetics

Some chemical reactions obey second-order kinetics, which means that their behaviour follows the equation

$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$$

where c is the concentration after time t, c_0 the initial concentration, and k the rate constant. This equation can be rearranged to give

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$$

Comparison with $y = mx + c$ shows that a plot of $1/c$ on the y-axis against t on the x-axis will give a straight line with gradient k and intercept $1/c_0$ (Fig. 23.6).

Eadie–Hofstee plot

This is used when studying the kinetics of enzyme catalysis and is based on the Michaelis–Menten equation for the rate v of reaction

$$v = \frac{k_{\text{cat}}\,[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

where k_{cat} is known as the turnover number, $[E]_0$ is the initial enzyme concentration, K_{M} is the Michaelis constant, and $[S]$ is the concentration of substrate. In such an experiment typically values of the reaction rate v and the substrate concentration $[S]$ would be measured. Not surprisingly a plot of v against $[S]$ gives a curve, so the question arises as to how to determine the values of K_{M} and k_{cat} by constructing a linear plot.

To do this it is necessary to recast the formula which involves several steps. First divide both sides by $[E]_0$ to give

$$\frac{v}{[E]_0} = \frac{k_{\text{cat}}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

then multiply both sides by

$$1 + \frac{K_M}{[S]}$$

to give

$$\frac{v}{[E]_0}\left\{1 + \frac{K_M}{[S]}\right\} = k_{\text{cat}}$$

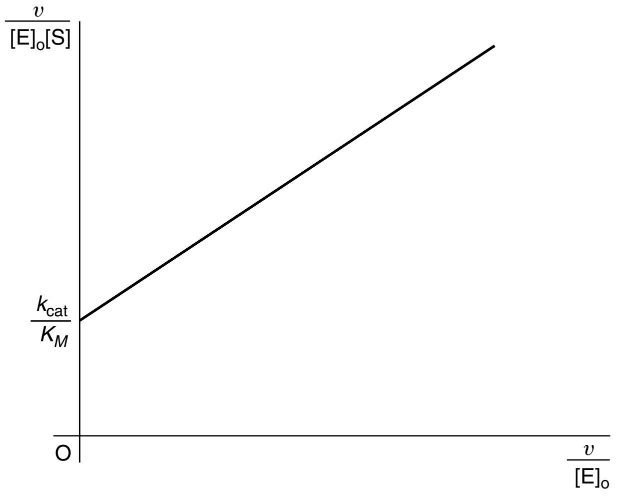


Figure 23.7 Graph of v/[E]$_0$[S] against v/[E]$_0$ for a reaction of a substrate S catalysed by an enzyme E obeying the Michaelis–Menten equation with rate v

Then convert the quantity within the curly brackets to a single fraction with denominator $[S]$:

$$\frac{v}{[E]_0}\left\{\frac{K_M + [S]}{[S]}\right\} = k_{cat}$$

Both sides of the equation are now divided by K_M to give

$$\frac{v}{[E]_0}\left\{\frac{K_M + [S]}{K_M[S]}\right\} = \frac{k_{cat}}{K_M}$$

Separating the quantity in curly brackets into two separate fractions leads to

$$\frac{v}{[E]_0}\left\{\frac{1}{[S]} + \frac{1}{K_M}\right\} = \frac{k_{cat}}{K_M}$$

Expanding the bracket (by multiplying each term within by that outside) gives

$$\frac{v}{[E]_0[S]} + \frac{v}{K_M[E]_0} = \frac{k_{cat}}{K_M}$$

Finally subtracting $\frac{v}{K_M[E]_0}$ from each side gives

$$\frac{v}{[E]_0[S]} = \frac{k_{cat}}{K_M} - \frac{v}{K_M[E]_0}$$

Comparing this with the general equation $y = mx + c$ shows that if $\frac{v}{[E]_0[S]}$ is plotted on the y-axis against $\frac{v}{[E]_0}$ on the x-axis, a straight line will be obtained with gradient $-1/K_M$ and intercept k_{cat}/K_M (Fig. 23.7).

Questions

1. If y is plotted against x for the following relationships, give the values of the resulting gradients and intercepts:
   (a) $y = 5x + 2$
   (b) $y = 3x - 7$
   (c) $2y = 4x - 9$
   (d) $x + y = 2$
   (e) $2x + 3y = 8$

2. For the following relationships, state what type of plot would give a straight line and the value of the resulting gradient and intercept:
   (a) $y = 3x^2 - 8$
   (b) $y^2 = 5x - 4$
   (c) $y = \frac{2}{x} - 3$

(d) $y^2 = \frac{3}{x} + 6$
(e) $y^2 = \frac{2}{x^2}$

3. For the following relationships, state what type of plot would give a straight line and the value of the resulting gradient and intercept:
(a) $x^2 + y^2 = 9$
(b) $2x^2 - y^2 = 5$
(c) $xy = 10$
(d) $x^2y = 4$
(e) $xy^2 - 14 = 0$

4. The integrated rate equations in kinetics give the concentration c of reactant after time t in terms of the rate constant k and initial concentration c_0. State what type of plot would give a straight line and the value of the resultant gradient and intercept for:
(a) zero-order kinetics with $c_0 - c = kt$
(b) second-order kinetics with $\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right) = kt$

5. The vapour pressure p above a liquid is related to the absolute temperature T by the equation

$$\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + C$$

where $p^{\ominus}$ is the standard pressure of 1 atm, $\Delta_{\text{vap}}H$ is the enthalpy of vaporisation, R is the gas constant, and C is a constant. Explain how the value of $\Delta_{\text{vap}}H$ can be obtained from values of p and T using a graphical method.

6. The rate constant k varies with the absolute temperature T according to the Arrhenius equation, which as we saw in Chapter 22 can be expressed in the form

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

where A is a constant, E_a is the activation energy, and R is the ideal gas constant. Explain how the value of E_a can be obtained from values of k and T using a graphical method.

24. Quadratic Equations

Quadratic equations are equations of the form

$$3x^2 - 5x + 2 = 0$$

which can be represented by the general expression

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Note that although either or both b and c can be zero, the term in x^2 must be present in order for the equation to be quadratic.

The neatest way to solve a quadratic equation is, where possible, to use a process called factorisation. In the case of quadratic expressions, this involves rewriting the expression as a product of two terms. In the example above, this is

$$3x^2 - 5x + 2 = (3x - 2)(x - 1)$$

so that

$$(3x - 2)(x - 1) = 0$$

Since each bracket will represent a number once we have substituted for x, the product can only be zero if either or both of the brackets are zero. This can happen if $(3x - 2) = 0$, so that $3x = 2$ and $x = 2/3$, or if $(x - 1) = 0$, so that $x = 1$. The solutions of this equation are then $x = 2/3$ and $x = 1$. The fact that two solutions are obtained is a characteristic of a quadratic equation, although it is possible for both brackets to be equal giving the same solution twice.

One of the disadvantages of solving a quadratic equation in this way is that it takes skills to recognise the appropriate factorisation. More fundamentally, it is not always possible to factorise an expression.

The alternative form of solution is then to use a formula. If

$$ax^2 + bx + c = 0$$

then the solutions are given by

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a}$$

Returning to our earlier example, and comparing

$$3x^2 - 5x + 2 = 0$$

with the more general form

$$ax^2 + bx + c = 0$$

gives $a = 3$, $b = -5$, and $c = 2$. These values can now be substituted into the formula for the general solution:

$$\begin{aligned} x &= \frac{-(-5) \pm \sqrt{\left[(-5)^2 - 4 \times 3 \times 2\right]}}{2 \times 3} \\ &= \frac{5 \pm \sqrt{(25 - 24)}}{6} \\ &= \frac{5 \pm \sqrt{1}}{6} \\ &= \frac{5 \pm 1}{6} \\ &= \frac{6}{6} \quad \text{or} \quad \frac{4}{6} \end{aligned}$$

Dividing both top and bottom of the first of these by 6 clearly gives 1. The top and bottom of the second solution can be divided by 2 to give 2/3, so the same solutions are obtained as before, $x = 2/3$ and 1.

In chemistry generally the second method will be used, particularly as the coefficients a, b and c tend to have decimal values.

Dissociation of N_2O_4

One way of following the well-known equilibrium

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$$

is through the degree of dissocation α of the initial N_2O_4 present. It can be shown that this leads to the quadratic equation

$$4.054\,\alpha^2 + 0.1484\,\alpha - 0.1484 = 0$$

Comparing this with the general equation $ax^2 + bx + c = 0$, shows that $x = \alpha$, $a = 4.054$, $b = 0.1484$, and $c = -0.1484$. These values can then be substituted into the quadratic formula:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{-0.1484 \pm \sqrt{\left[0.1484^2 - 4 \times 4.054 \times (-0.1484)\right]}}{2 \times 4.054} \\ &= \frac{-0.1484 \pm \sqrt{(0.0220 + 2.406)}}{8.108} \\ &= \frac{-0.1484 \pm \sqrt{2.428}}{8.108} \\ &= \frac{-0.1484 \pm 1.558}{8.108} \\ &= 0.174 \quad \text{or} \quad -0.210\end{aligned}$$

At this point we encounter a frequent problem in the solution of quadratic equations in chemistry, i.e. which solution is correct? A moment's thought suggest that the degree of dissociation must be positive, so the final answer is taken as $\alpha = 0.174$.

Pyrolysis of ethane

The overall equation for this reaction is

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

but it actually takes place as a chain reaction with a series of steps. These are:

initiation	$C_2H_6 \rightarrow 2\,CH_3$	rate constant k_1
chain transfer	$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	rate constant k_2
propagation	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	rate constant k_3
	$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	rate constant k_4
termination	$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$	rate constant k_5

Such reaction schemes occur frequently in kinetics and can be analysed by considering the rates of reaction in which the intermediates CH_3, C_2H_5 and H are created and destroyed. In this case this results in the following set of equations:

$$2\,k_2[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0$$

$$(k_2[CH_3] + k_4[H])[C_2H_6] - (k_3 + k_5[H])[C_2H_5] = 0$$

$$k_3[C_2H_5] - k_4[H][C_2H_6] - k_5[H][C_2H_5] = 0$$

which can be combined with some manipulation to give the quadratic equation

$$-2\,k_4k_5[H]^2 - 2\,k_1k_5[H] + 2\,k_1k_3 = 0$$

Although it is somewhat less obvious, this can be compared with the general equation to give $x =$ [H], $a = -2\ k_4k_5$, $b = -2\ k_1k_5$ and $c = 2\ k_1k_3$. Substituting into the quadratic formula gives:

$$[\mathrm{H}] = \frac{2\ k_1k_5 \pm \sqrt{\left[(-2\ k_1k_5)^2 - 4(-2\ k_4k_5)(2\ k_1k_3)\right]}}{2(-2\ k_4k_5)}$$

$$= \frac{2\ k_1k_5 \pm \sqrt{(4\ k_1^2k_5^2 + 16\ k_1k_3k_4k_5)}}{-4\ k_4k_5}$$

This is as far as this expression can be simplified in symbolic terms.

Questions

1. Solve the following equations using factorisation:
   (a) $x^2 + 3x - 10 = 0$
   (b) $x^2 - 3x = 0$
   (c) $3x^2 - 2x - 1 = 0$

2. Solve the following equations using the quadratic formula:
   (a) $2x^2 - 9x + 2 = 0$
   (b) $4x^2 + 4x + 1 = 0$
   (c) $3.6x^2 + 1.2x - 0.8 = 0$

3. For the dissociation of chlorine

   $$Cl_2 \rightleftharpoons 2\ Cl$$

   the degree of dissociation is denoted by α. With an initial concentration of Cl_2 of 0.02 mol dm^{-3}, α is given by

   $$0.04\ \alpha^2 + (1.715 \times 10^{-3})\ \alpha - (1.715 \times 10^{-3}) = 0$$

   Solve this equation to give the value of α.

4. In a 0.100 mol kg^{-1} solution of acetic acid the molality m of H_3O^+ is given by

   $$m^2 + (1.75 \times 10^{-5})\ m - (1.75 \times 10^{-6}) = 0$$

   Solve this equation for m.

5. An additional 0.5 mol of NO_2 is added to the system

   $$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{2(g)}$$

   so that the degree of dissociation α is now given by

   $$4.0540\ \alpha^2 + 2.1750\ \alpha + 0.1054 = 0$$

   Determine the new value of α.

25. Sequences and Series

In Chapter 17 a function f of variable x, denoted by $f(x)$, was considered. If x can only take integral values, generally denoted as n, then $f(n)$ defines a sequence. For example, if

$$f(n) = 2n + 1 \quad \text{with } n \geq 1$$

then

$$f(1) = (2 \times 1) + 1 = 2 + 1 = 3$$
$$f(2) = (2 \times 2) + 1 = 4 + 1 = 5$$
$$f(3) = (2 \times 3) + 1 = 6 + 1 = 7$$

and so on.

The sum of the terms of a sequence, is said to define a series. To determine the sum of the terms above we could take

$$f(1)$$
$$f(1) + f(2)$$
$$f(1) + f(2) + f(3)$$

or any other number of terms. If the final term is defined by $f(N)$, then the sum of the full sequence will be

$$f(1) + f(2) + f(3) + \cdots + f(N)$$

This is cumbersome to write, so we use mathematical shorthand and express the sum as

$$\sum_{n=1}^{N} f(n)$$

Here Σ is the symbol for the Greek letter sigma, and simply means take the sum of whatever follows, in this case the general term $f(n)$. The $n = 1$ below Σ means start at this value while the N above denotes the final value of n.

There are certain series for which it is possible to determine precise formulae for their overall sums. One such example that is of interest to chemists is

$$1 + x + x^2 + x^3 + \cdots + x^{n-1}$$

for which the sum is

$$\frac{1 - x^n}{1 - x}$$

as long as $x \neq 1$.

First of all consider the first four terms of this expression if $x = 2$. This will give a sum of

$$1 + 2 + 2^2 + 2^3 = 1 + 2 + 4 + 8 = 15$$

Adding the next term x^4 adds 2^4 or 16; adding x^5 adds 2^5 or 32. Clearly as more terms are added the series becomes larger and larger. This series is said to diverge.

Now consider what happens if $x = 0.5$. The sums will be

$$1 + 0.5 + 0.5^2 + 0.5^3 = 1 + 0.5 + 0.25 + 0.125 = 1.875$$

The next term x^4 will add 0.5^4 or 0.0625; adding x^5 adds 0.5^5 or 0.031 25. This time consecutive terms added become smaller and smaller so that the series is said to converge to a limit.

The virial equation

The compressibility factor Z of a gas is defined by

$$Z = \frac{pV}{RT}$$

where p is its pressure, V the volume, T the absolute temperature, and R the gas constant. It is used as a measure of how far a real gas deviates from ideality. Given that the equation of state for an amount n of an ideal gas is

$$pV = nRT$$

it follows that $Z = 1$ denotes perfect ideality. In order to reproduce experimental data, Z can then be defined as a power series in V:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots$$

where B and C are constants, or less commonly as a power series in p:

$$Z = 1 + Bp + Cp^2$$

Note that the virial coefficients B and C are different in the two cases.

For the virial equation expressed in terms of volume, $B = -1.61 \times 10^{-5}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$ and $C = 1.2 \times 10^{-9}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-2}$ for oxygen gas at room temperature.

Using the molar volume of an ideal gas, $25\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$, as an estimate of V, the relative contribution of each of these terms can be considered. First convert V to units of $\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$, as follows:

$$\begin{aligned} V &= 25\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1} \\ &= 25 \times 10^{-3}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1} \\ &= 0.025\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Then for oxygen

$$\frac{B}{V} = \frac{-1.61 \times 10^{-5}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}}{0.025\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}} = -6.44 \times 10^{-4}$$

and

$$\begin{aligned} \frac{C}{V^2} &= \frac{1.2 \times 10^{-9}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-2}}{(0.025\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1})^2} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-9}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-2}}{6.25 \times 10^{-4}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-2}} \\ &= 1.92 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

The numerical ratio of B/V to C/V^2 (ignoring the signs of the quantities because we are only interested in their sizes at this point) is therefore

$$\frac{6.44 \times 10^{-4}}{1.92 \times 10^{-6}} = 335$$

so that B/V makes a far greater contribution to Z. Note however that B/V and C/V^2 are both much smaller than 1 in this case so that Z remains close to 1.

Vibrational partition function

The subject of statistical mechanics was met briefly in Chapter 16. The underlying quantity which appears throughout the subject is that of the partition function q, which is defined for a molecule as the exponential function

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

where i are the integers which label the energy levels ε_i, k is Boltzmann's constant, and T the absolute temperature.

Since a molecule has translational, rotational, vibrational and electronic energy levels it is possible to define q for all four cases. Vibrational energy ε is given by $\varepsilon = h\nu$, where h is Planck's constant, and ν the frequency of vibration. The vibrational partition function q_v is then obtained by taking the sum over all the vibrational energy levels defined by the vibrational quantum number v. This is

$$\begin{aligned} q_v &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vh\nu/kT} \\ &= e^0 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-3h\nu/kT} + \cdots \\ &= 1 + e^{-h\nu/kT} + (e^{-h\nu/kT})^2 + (e^{-h\nu/kT})^3 + \cdots \end{aligned}$$

since $e^{ax} = (e^x)^a$ from the rules of indices outlined in Chapter 1.
As mentioned earlier, the sum of $1 + x + x^2 + x^3 + \cdots + x^{n-1}$ is

$$\frac{1 - x^n}{1 - x}$$

so that in this case

$$q_v = \frac{1 - (e^{-h\nu/kT})^N}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

where N is a sufficiently large number, which we can use as an approximation to infinity.
Since

$$e^{-h\nu/kT} = \frac{1}{e^{h\nu/kT}}$$

and $e^{h\nu/kT}$ will be greater than 1, it follows that $(e^{-h\nu/kT})^N$ will be infinitesimal as N becomes very large. Consequently the overall expression for the partition function becomes

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

Questions

1. Determine whether the following series are convergent or divergent:
   (a) $1 + x + 2x^2 + 3x^3 + 4x^4 + \cdots$ for $x < 1$
   (b) $1 + \frac{1}{x!} + \frac{2}{(2x)!} + \frac{3}{(3x)!} + \frac{4}{(4x)!} + \cdots$ for $x > 1$
   (c) $1 + \ln x + 2\ln 2x + 3\ln 3x + 4\ln 4x + \cdots$ for $x < 1$

2. Determine the limits of the following series to 3 decimal places when $x = 4$:
   (a) $1 + \mathrm{e}^{-x} + \mathrm{e}^{-2x} + \mathrm{e}^{-3x} + \cdots$
   (b) $\frac{1}{x} + \frac{1}{2x^2} + \frac{1}{3x^3} + \frac{1}{4x^4} + \cdots$
   (c) $\frac{1}{\ln x} + \frac{1}{(\ln 2x)^2} + \frac{1}{(\ln 3x)^3} + \cdots$

3. For the virial equation expressed in terms of volume, $B = -4.5 \times 10^{-6}$ m^3 mol^{-1} and $C = 1.10 \times 10^{-9}$ m^6 mol^{-2} for nitrogen. Determine B/V, C/V^2 and their ratio.

4. The electronic partition function q_e is given by the sum

$$q_e = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

   where g_i is the degeneracy of level i having energy ε_i, k being Boltzmann's constant, and T the absolute temperature. The ground state (level 0) of the oxygen atom has energy zero and degeneracy 5, level 1 has an energy of 3.15×10^{-21} J and degeneracy 3, and level 2 has energy 4.5×10^{-23} J and degeneracy 1. Calculate q_e for the oxygen atom at 298 K.

5. The rotational partition function q_r for a molecule is given by

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

   where J is the rotational quantum number, h is Planck's constant, I is the moment of inertia, k is Boltzmann's constant, and T is the absolute temperature. Write the first five terms of this series.

SECTION

E

Spatial Mathematics

26. Trigonometry

The fundamental quantity in trigonometry is that of angular measurement. We are familiar with the fact that turning through a full circle takes us through 360°, and that 90° is a right angle. The unit of angular measurement is most commonly degrees.

There is however another way of measuring angles which is of great importance in science. This uses the unit radian, usually abbreviated to rad. The relationship between the two systems of units is expressed by:

$$\pi \text{ rad} = 180^\circ$$

where π is the well-known constant, which for many working purposes can be taken as the decimal number 3.142 or the fraction 22/7.

The above relationship allows us to determine the value of any angle in degrees or radians as appropriate. Since

$$\pi \text{ rad} = 180^\circ$$

dividing both sides by π gives

$$\frac{\pi \text{ rad}}{\pi} = \frac{180^\circ}{\pi}$$

or 1 rad $= \frac{180^\circ}{\pi}$

On the other hand, dividing the relationship

$$\pi \text{ rad} = 180^\circ$$

on both sides by 180 gives

$$\frac{\pi \text{ rad}}{180} = \frac{180^\circ}{180} \quad \text{or} \quad 1^\circ = (\pi/180)\,\text{rad}$$

It is vital when working with a calculator to ensure that the correct mode is selected. It is usually possible to switch between DEG (degree) and RAD (radian) modes according to the problem being considered. Working in the wrong mode will give incorrect answers.

Trigonometric functions

Although many trigonometric functions are defined, we will only consider the three basic and most useful functions. These can all be defined in terms of the right-angled triangle shown in Fig. 26.1, where a stands for adjacent, o for opposite, and h for hypotenuse. These terms are defined relative to the angle θ.

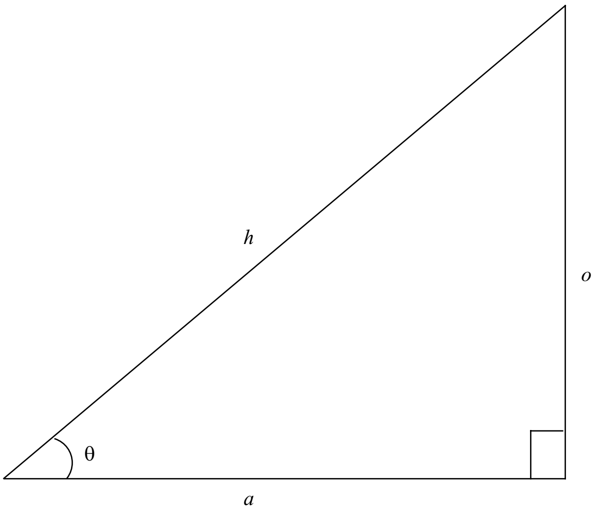


Figure 26.1 Right angled triangle used to define the trigonometric functions

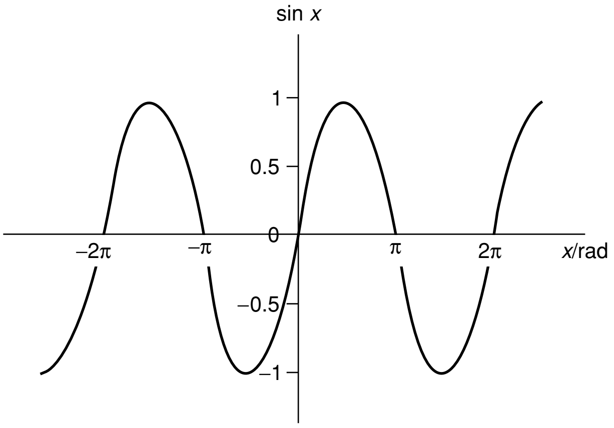


Figure 26.2 Graph of sin x against x

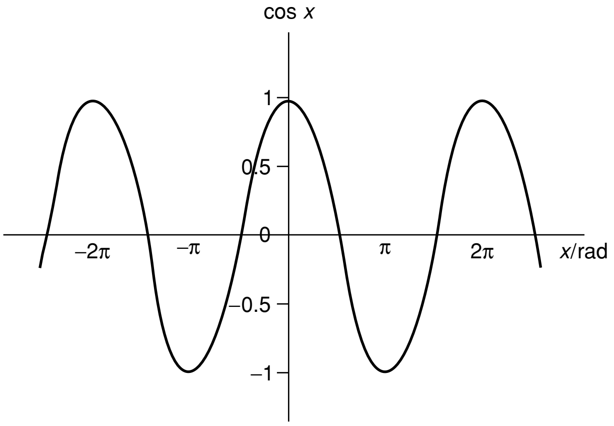


Figure 26.3 Graph of cos x against x

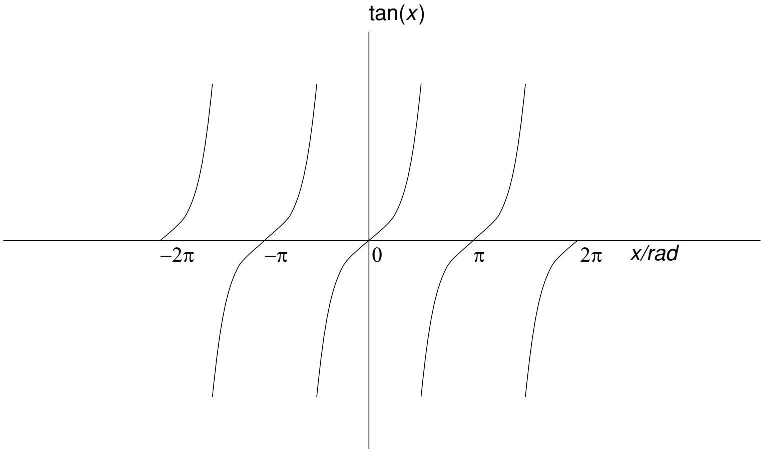


Figure 26.4 Graph of tan x against x

The three trigonometric functions sine, cosine and tangent are then defined by the equations:

$$\sin\theta = o/h \qquad \cos\theta = a/h \qquad \tan\theta = o/a$$

where the abbreviated form of each is used. The graphs of each of these functions are shown in Figs 26.2, 26.3 and 26.4, respectively. Note that while sine and cosine range from −1 to 1, tangent can have infinitely negative or positive values. Also note the periodic nature of the functions; this is to be expected as once one has turned through 360° the same values would be expected to occur. By convention positive angles refer to a clockwise turn with negative angles representing anticlockwise rotation.

Bragg's law

When X-rays strike a regular crystal they are diffracted. Bragg's law allows us to predict the angle θ at which such diffraction occurs, and is most commonly expressed as

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

where λ is the wavelength of radiation, and d is the spacing of crystal planes. The integer n is called the order or reflection; there will in fact be a number of values of θ for a given X-ray beam.

A set of crystal planes in the lithium fluoride crystal have a separation of 2.01×10^{-7} m. The first-order diffracted beam from these planes is seen at an angle θ of 34.7°. Since $n = 1$, the expression above becomes

$$1 \times \lambda = 2 \times 2.01 \times 10^{-7}\,\text{m} \times \sin 34.7^\circ$$

so

$$\begin{aligned}\lambda &= 2 \times 2.01 \times 10^{-7}\,\text{m} \times 0.569 \\ &= 2.29 \times 10^{-7}\,\text{m}\end{aligned}$$

Boundary conditions for particle in a one-dimensional box

Less obviously the trigonometric functions are important in quantum mechanics. The simple system of the particle in a one-dimensional box has been met previously in Chapters 13, 17 and 18; here the particle is able to move in the x-direction from $x = 0$ to $x = a$, a being the length of the box.

The particle will have an associated wavefunction, Ψ, which must have a value of 0 when $x = 0$ and when $x = a$; this is known as a boundary condition. The general form of the wavefunction $\Psi(x)$ is written as:

$$\Psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

Such a combination of periodic functions is often used as a starting point when deriving quantum mechanical wavefunctions. A, B and k are constants whose values need to be determined.

It will be useful to refer to Figs 26.2 and 26.3, remembering that in this case we are working in radians.

First of all, when $x = 0$, we require that $\Psi(x) = 0$. Since $kx = 0$ and we see from the graph that $\sin 0 = 0$ and $\cos 0 = 1$, this means that we must have $A = 0$ in order to remove the cosine term.

When $x = a$, the wavefunction will be

$$\Psi(a) = B \sin ka$$

since we have already set $A = 0$. Looking at the graph shows that the sine function is zero when $x = 0$ and also when x is a multiple of π. We must then have the condition

$$ka = n\pi$$

which can be rearranged to give

$$k = n\pi/a$$

Substituting back into our original equation now gives the wavefunction as

$$\Psi(x) = B \sin(n\pi x/a)$$

Further techniques are required in order to determine the value of B.

Questions

1. Evaluate the following:
   (a) $\sin 48^\circ$
   (b) $\cos 63^\circ$
   (c) $\tan 57^\circ$
   (d) $\sin(-32^\circ)$
   (e) $\cos 171^\circ$

2. Evaluate the following:
   (a) $\sin(\pi/3)$
   (b) $\cos(3/2)$

(c) tan 2
(d) sin $(-\pi/7)$
(e) cos $(5\pi/4)$

3. Use Bragg's law to determine the value of d in a crystal which diffracts X-rays of wavelength 154 pm at an angle of 12° for $n = 1$.

4. Sketch the first three wavefunctions ($n = 1$, 2, and 3) for the particle in a box.

5. If a point (x,y) is subjected to a rotation of θ about the z-axis, the resulting coordinates x' and y' are given by:

$$x' = x\cos\theta - y\sin\theta$$
$$y' = x\sin\theta + y\cos\theta$$

   Determine the new coordinates of point (4,7) after a rotation of 35° about the z-axis.

6. The mean square end-to-end distance r^2 of a polymer chain is related to the angle θ between adjacent bonds by the equation:

$$r^2 = Nl^2\left(\frac{1-\cos\,\theta}{1+\cos\,\theta}\right)$$

   where the chain consists of N bonds of length l. In a typical carbon atom chain, $l = 154$ pm, $N = 5 \times 10^3$, and $\theta = 109.5^\circ$. Calculate the value of r.

27. Inverse Trigonometric Functions

In Chapter 22 it was seen that an inverse function 'undoes' the effect of a function. Also the exponential and natural logarithmic functions are the inverses of each other. In a similar fashion, each of the trigonometric functions considered in the previous chapter has an inverse.

$$\begin{array}{llll} \text{The inverse of } \sin x \text{ is} & \sin^{-1} x & \text{or} & \arcsin x. \\ \text{The inverse of } \cos x \text{ is} & \cos^{-1} x & \text{or} & \arccos x. \\ \text{The inverse of } \tan x \text{ is} & \tan^{-1} x & \text{or} & \arctan x. \end{array}$$

It is very important to note that $\sin^{-1}$, $\cos^{-1}$, and $\tan^{-1}$ have nothing to do with the reciprocals of the trigonometric functions.

Suppose that $\tan\theta = 0.804$. The effect of the tan function is undone with $\tan^{-1}$, so that

$$\tan^{-1}(\tan\theta) = \tan^{-1} 0.804$$

which becomes

$$\theta = \tan^{-1} 0.804$$

This can be determined using a calculator and gives $\theta = 38.8^\circ$ or 0.677 rad. Note that the inverse trigonometric functions on a calculator are usually accessed by pressing a combination of keys one of which includes the corresponding trigonometric function. Also, the answer will be displayed in degrees or radians, depending on the mode selected.

More complicated equations can be solved using the inverse trigonometric functions. Suppose that

$$\sin(3x + 2) = 0.762$$

As before, the appropriate inverse trigonometric function is used to give

$$\sin^{-1}\sin(3x + 2) = \sin^{-1} 0.762$$

which becomes

$$3x + 2 = \sin^{-1} 0.762$$

Using a calculator this becomes

$$3x + 2 = 0.866$$

Note that the answer is in radians; unless degrees are specified in the original equation, radians are taken as the default units.

Subtracting 2 from either side of this equation gives

$$3x + 2 - 2 = 0.866 - 2 \quad \text{or} \quad 3x = -1.134$$

then dividing each side by 3 gives

$$\frac{3x}{3} = \frac{-1.134}{3} \quad \text{or} \quad x = -0.378$$

Bragg's law

Bragg's law was introduced in the previous chapter as

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

where n is the order of diffraction, λ is the wavelength of X-rays, d is the spacing between crystal planes, and θ is the angle of diffraction. We are now interested in obtaining the angle of diffraction from the other data.

An X-ray tube with a copper target produces X-rays with a wavelength of 154 pm. In the iron sulphate crystal a set of planes known as (100) planes have a separation of 482 pm. Bragg's law then gives for the first order diffraction with $n = 1$

$$1 \times 154 \text{ pm} = 2 \times 482 \text{ pm} \times \sin\theta$$

so that

$$154 \text{ pm} = 964 \text{ pm} \times \sin\theta$$

Dividing both sides by 964 pm gives

$$\frac{154 \text{ pm}}{964 \text{ pm}} = \sin\theta \quad \text{or} \quad \sin\theta = 0.160$$

Notice that the units on the left-hand side of the equation cancel; the values of trigonometric functions and their inverses do not have units.

Now the appropriate inverse trigonometric function is used to give

$$\sin^{-1}\sin\theta = \sin^{-1} 0.160 \quad \text{or} \quad \theta = \sin^{-1} 0.160$$

Using a calculator set to degree mode now gives $\theta = 9.20°$.

Capillary action

If a narrow glass tube is inserted vertically into a liquid, the level of liquid rises in the tube. In some cases the liquid will not completely wet the glass, but will make an angle θ between its meniscus and the glass surface, as shown in Fig. 27.1. This angle is known as the contact angle. The surface tension γ, which is defined as the surface energy per unit area, is then given by the formula

$$\gamma = \frac{rh\rho g}{2\cos\theta}$$

where r is the internal radius of the tube, h is the height to which the liquid rises, ρ is the density of the liquid, and g is the acceleration due to gravity, a fixed constant having the value 9.81 m s^{-2}.

Mercury is an interesting example in that the level of liquid in the tube falls rather than rises; consequently the value of h is negative. The surface tension γ of mercury is 0.4355 N m^{-1} and its density is 13.53 g cm^{-3}. In a tube of radius 1 mm, the mercury level falls by 6.55 mm.

Converting each of these quantities to base units (Appendix 2) gives:

$$\begin{aligned}
\gamma &= 0.4355\,\text{N}\,\text{m}^{-1} = 0.4355\,\text{kg}\,\text{m}\,\text{s}^{-2}\,\text{m}^{-1} = 0.4355\,\text{kg}\,\text{s}^{-2}\\
r &= 1\,\text{mm} = 10^{-3}\,\text{m}\\
h &= -6.55\,\text{mm} = -6.55 \times 10^{-3}\,\text{m}\\
\rho &= 13.53\,\text{g}\,\text{cm}^{-3} = 13.53 \times 10^{-3}\,\text{kg} \times (10^{-2}\,\text{m})^{-3} = 13.53 \times 10^{-3} \times 10^{6}\,\text{kg}\,\text{m}^{-3}\\
&= 13.53 \times 10^{3}\,\text{kg}\,\text{m}^{-3}
\end{aligned}$$

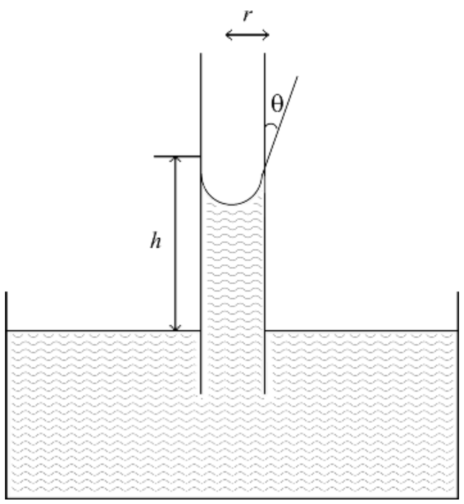


Figure 27.1 Angle θ between a liquid meniscus of height h and a capillary surface

The above equation for surface tension can be rearranged by multiplying each side by $\cos\theta$ to give

$$\gamma\cos\theta = \frac{rh\rho g}{2}$$

and then dividing each side by γ, so that

$$\cos\theta = \frac{rh\rho g}{2\gamma}$$

Substituting the values above now gives

$$\cos\theta = \frac{10^{-3}\,\text{m} \times (-6.55 \times 10^{-3}\,\text{m}) \times 13.53 \times 10^{3}\,\text{kg}\,\text{m}^{-3} \times 9.81\,\text{m}\,\text{s}^{-2}}{2 \times 0.4355\,\text{kg}\,\text{s}^{-2}}$$

The units in this expression all cancel so that the numerical quantities can be combined to give

$$\cos\theta = -0.9981$$

The inverse trigonometric function is then used to give

$$\cos^{-1}\cos\theta = \cos^{-1}(-0.9981) = 176^\circ$$

Questions

1. Determine θ (in degrees) when:
   (a) $\sin\theta = 0.734$
   (b) $\cos\theta = -0.214$
   (c) $\tan\theta = 4.78$
   (d) $\sin\theta = -0.200$
   (e) $\tan\theta = -2.79$

2. Determine x (in radians) when:
   (a) $\sin x = 0.457$
   (b) $\cos x = 0.281$
   (c) $\tan x = 10.71$
   (d) $\sin x = -0.842$
   (e) $\cos x = -0.821$

3. Solve the following equations for x:
   (a) $\sin x - 0.815 = 0.104$
   (b) $\cos x + 0.421 = 0.817$
   (c) $\tan 3x = 5.929$
   (d) $\sin 2x - 0.318 = 0.520$
   (e) $\cos 4x + 0.212 = 0.957$

4. Bragg's law can be expressed in reciprocal space as

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

   where d_{hkl} combines the distance between planes d and the order of reflection n, λ being the wavelength of incident radiation. Determine the value of θ when $\lambda = 132$ pm and $d_{hkl} = 220$ pm.

5. For a cubic crystal with unit cell dimension a

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

   for reflections from the planes denoted as $(h\,k\,l)$. Determine θ, if $\lambda = 136$ pm, $a = 313$ pm, $h = 1$, $k = 1$ and $l = 2$.

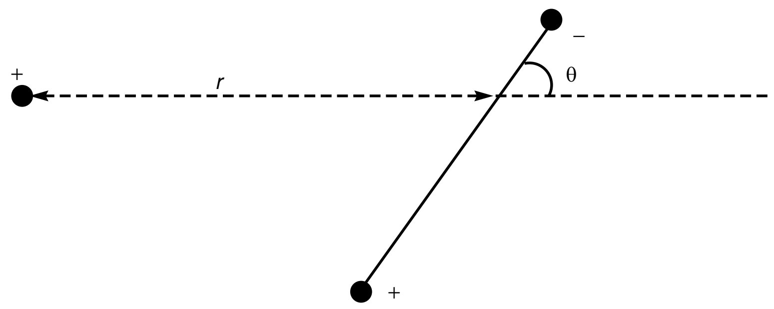


Figure 27.2 Interaction between an ion and a dipole

6. The interaction between an ion and a dipole is shown in Fig. 27.2. The energy E of interaction is given by

$$E = -\frac{z_A e\mu \cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2}$$

where z_A is the integer charge on the ion, e is the electronic charge, μ is the dipole moment, ε_0 is the permittivity of free space, and ε_r is the dielectric constant, which is also known as the relative permittivity. Determine θ if the ion–dipole interaction energy is –0.014 aJ, when $z_A = 2$, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C, $\mu = 2.50 \times 10^{-30}$ C m, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ C^2 N^{-1} m^{-2}, $\varepsilon_r = 1.5$, and $r = 250$ pm.

28. Coordinate Geometry

A familiar example of coordinates in two dimensions is a map reference, which gives a unique identification of a point on the land. In order to set up such a coordinate system, an origin O needs to be defined, and two directions x and y. A general point P is then described as having coordinates (x,y).

If a line is drawn from O to P, and another parallel to the y direction, a right-angled triangle is formed, as shown in Fig. 28.1. The two shortest sides of the triangle have lengths x and y. It is then a simple matter to calculate the distance d from O to P using Pythagoras' theorem, which states that for a right-angled triangle such as this

$$d^2 = x^2 + y^2$$

so that

$$d = \sqrt{(x^2 + y^2)}$$

Suppose that there are now two points in this two-dimensional coordinate system. P has coordinates (x_1, y_1) while Q has coordinates (x_2, y_2), as shown in Fig. 28.2. A right-angled triangle can be constructed containing these points by drawing one line parallel to the x-axis and another parallel to the y-axis, as shown. The length of the horizontal line will be $(x_2 - x_1)$, while that of the vertical line will be $(y_2 - y_1)$. Using Pythagoras' theorem, the distance d between them will now be given by

$$d = \sqrt{\left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2\right]}$$

Suppose there are two points, one at (1,4) and the other at (3,9). The distance d between them will be

$$\begin{aligned} d &= \sqrt{\left[(3-1)^2 + (9-4)^2\right]} \\ &= \sqrt{(2^2 + 5^2)} \\ &= \sqrt{(4 + 25)} \\ &= \sqrt{29} \\ &= 5.4 \end{aligned}$$

The values of x and y can both take negative values, in which case it can be very easy to deal with the negative signs incorrectly. Suppose the distance d between $(-2, -4)$ and $(-5, 8)$ is required. Using the formula gives

$$\begin{aligned} d &= \sqrt{\left[(-5-(-2))^2 + (8-(-4))^2\right]} \\ &= \sqrt{\left[(-5+2)^2 + (8+4)^2\right]} \\ &= \sqrt{\left[(-3)^2 + 12^2\right]} \\ &= \sqrt{(9 + 144)} \\ &= \sqrt{153} \\ &= 12.4 \end{aligned}$$

It is important to remember here that two negatives combine to make a positive, and that the square of a negative number is the same as the square of the corresponding positive number and is itself always positive.

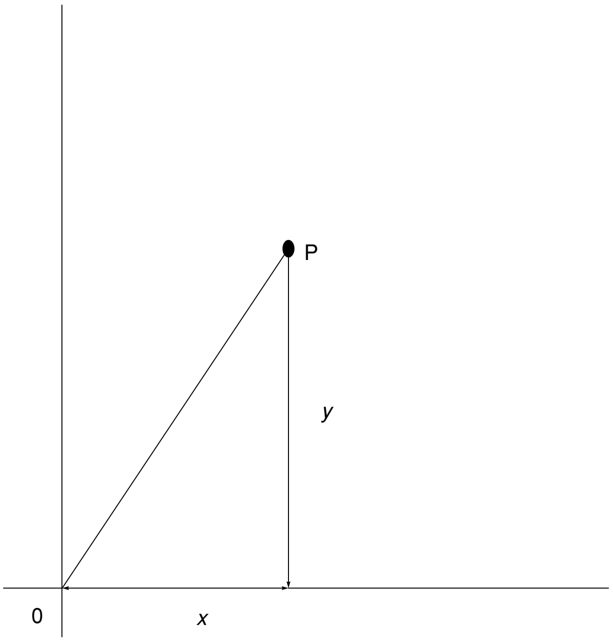


Figure 28.1 Coordinates of a point P (x, y) relative to the origin O

Coordinate systems in three dimensions

Most of the spatial problems encountered in chemistry are three dimensional, so a third direction, z, needs to be introduced to the previous coordinate scheme, as shown in Fig. 28.3. Calculating distances now requires inclusion of this third direction, so point P has coordinates (x_1, y_1, z_1) and point Q has coordinates (x_2, y_2, z_2). The distance d between them will be

$$d = \sqrt{\left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2\right]}$$

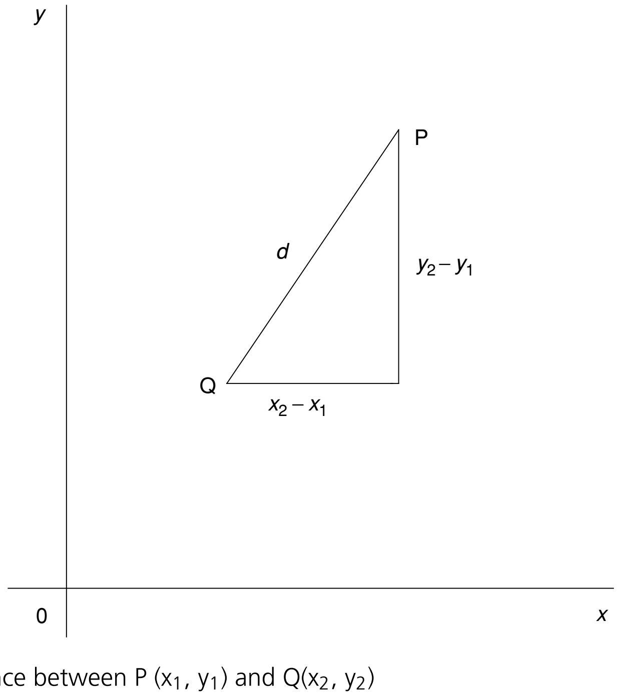


Figure 28.2 Distance between P (x_1, y_1) and Q(x_2, y_2)

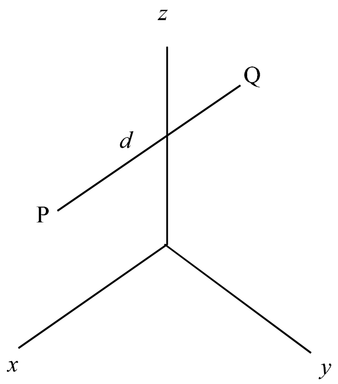


Figure 28.3 Distance between $P(x_1, y_1, z_1)$ and $Q(x_2, y_2, z_2)$ in three dimensions

If P is at (1, −2, −3) and Q at (4, 2, −1), then d will be given by

$$\begin{aligned} d &= \sqrt{\left[(4-1)^2 + (2-(-2))^2 + (-1-(-3))^2\right]} \\ &= \sqrt{(3^2 + 4^2 + 2^2)} \\ &= \sqrt{(9 + 16 + 4)} \\ &= \sqrt{29} \\ &= 5.4 \end{aligned}$$

Spherical polar coordinates

When a coordinate system is defined in terms of three axes which are mutually at right angles, the system is said to be orthogonal. It is however possible to define a coordinate system in other ways, although for every three-coordinate system three variables are required.

The spherical polar coordinate system uses three variables, r, θ, and ϕ, which are defined in Fig. 28.4. These are related to the orthogonal system by the series of equations

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\phi \\ y &= r \sin\theta \sin\phi \\ z &= r \cos\theta \\ r &= \sqrt{\left(x^2 + y^2 + z^2\right)} \\ \theta &= \cos^{-1}\left(\frac{z}{r}\right) \\ \phi &= \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \end{aligned}$$

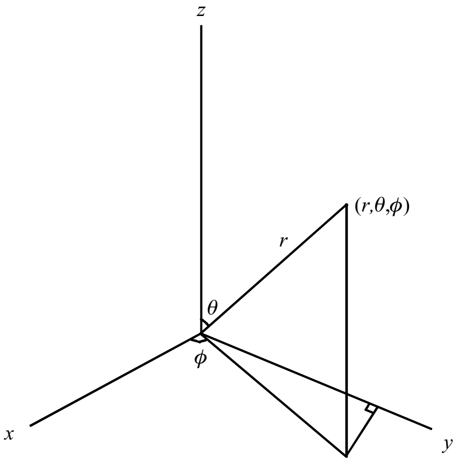


Figure 28.4 Definition of spherical polar coordinates

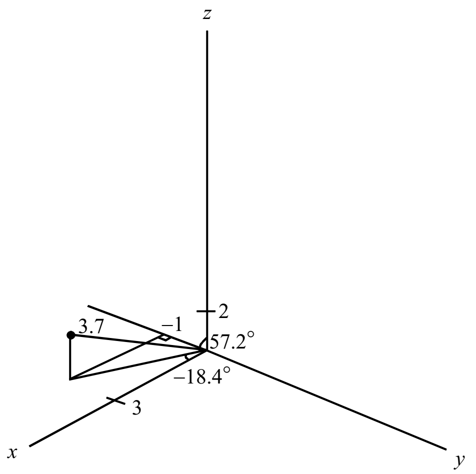


Figure 28.5 The point defined by orthogonal coordinates (3, −1, 2)

So for a point at $(3, -1, 2)$ in the orthogonal system the corresponding spherical polar coordinates will be

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{(3^2 + (-1)^2 + 2^2)} \\ &= \sqrt{(9 + 1 + 4)} \\ &= \sqrt{14} \\ &= 3.7 \\ \theta &= \cos^{-1}\left(\frac{2}{3.7}\right) \\ &= \cos^{-1} 0.541 \\ &= 57.2^\circ \\ \phi &= \tan^{-1}\left(\frac{-1}{3}\right) \\ &= \tan^{-1}(-0.333) \\ &= -18.4^\circ \end{aligned}$$

Note that the negative angle for ϕ represents an anticlockwise rotation, as shown in Fig. 28.5.

Now consider a point which in spherical coordinates is represented by $(2.53, 47^\circ, -10^\circ)$, in other words $r = 2.53$, $\theta = 47^\circ$ and $\phi = -10^\circ$. Looking at the relationships given above shows that it is useful to evaluate

$$\begin{aligned} \sin\theta &= \sin 47^\circ = 0.7313 \\ \sin\phi &= \sin(-10^\circ) = -0.1736 \\ \cos\theta &= \cos 47^\circ = 0.6820 \\ \cos\phi &= \cos(-10^\circ) = 0.9848 \end{aligned}$$

Substituting into the appropriate relationships above gives

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi = 2.53 \times 0.7313 \times 0.9848 = 1.82 \\ y &= r\sin\theta\sin\phi = 2.53 \times 0.7313 \times (-0.1736) = -0.321 \\ z &= r\cos\theta \ = 2.53 \times 0.6820 = 1.73 \end{aligned}$$

These relationships are illustrated in Fig. 28.6.

Crystallography

When X-rays are fired at a regular crystal a diffraction pattern results (see Chapter 26). In single-crystal X-ray diffraction, careful analysis of the data allows us to determine the relative position of atoms in the repeat unit known as the unit cell. These positions can be specified in terms of x, y and z coordinates, and one coordinate system used is the orthogonal one described above. Coordinates are

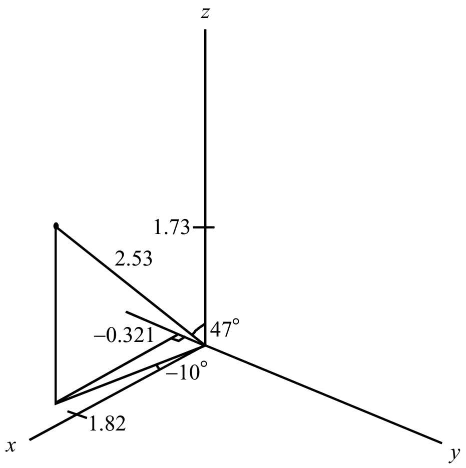


Figure 28.6 The point defined by spherical polar coordinates (2.53, 47°, −10°)

also frequently specified relevant to axes which are not mutually at right angles, but in these cases it is harder to calculate the distances between atoms.

The coordinates of eight of the carbon atoms in the diamond crystal structure are given in the table.

	x	y	z
C1	4.01625	0.44625	0.44625
C2	0.44625	0.44625	0.44625
C3	2.23125	2.23125	0.44625
C4	4.01625	4.01625	0.44625
C5	2.23125	0.44625	2.23125
C6	4.01625	2.23125	2.23125
C7	3.12375	1.33875	1.33875
C8	4.01625	0.44625	4.01625

The distance d between C1 and C7, for example, can be determined from the formula

$$\begin{aligned} d &= \sqrt{\left[(x_{C1} - x_{C7})^2 + (y_{C1} - y_{C7})^2 + (z_{C1} - z_{C7})^2\right]} \\ &= \sqrt{\left[(4.01625 - 3.12375)^2 + (0.44625 - 1.33875)^2 + (0.44625 - 1.33875)^2\right]} \\ &= \sqrt{\left[0.8925^2 + (-0.8925)^2 + (-0.8925)^2\right]} \\ &= \sqrt{(0.7966 + 0.7966 + 0.7966)} \\ &= \sqrt{2.3898} \\ &= 1.5459 \end{aligned}$$

This distance will take the units of the original coordinates. In this case these are Å, which is a non-SI unit equal to 10^{-10} m much used by crystallographers (Appendix 3). The distance d is therefore 1.5459 Å which is the standard length of a single bond between two carbon atoms. By calculating distances in this way crystallographers can determine which atoms in a crystal are bonded.

Quantum mechanics of the hydrogen atom

The hydrogen atom contains one electron which is free to move in space. The position of this electron can be described in three dimensions using three variables within a coordinate system of our choice.

One of the postulates of quantum mechanics is that the state of a particle, in this case an electron, is described fully by a wavefunction Ψ, from which all its observable properties can be determined. If an orthogonal coordinate system is being used, Ψ will be a function of x, y and z, and denoted more fully by $\Psi(x, y, z)$.

Intuitively an electron would not be expected to move parallel to the orthogonal x, y and z axes. In fact, it makes more sense to describe the wavefunction in terms of the spherical polar coordinates r, θ and ϕ. The first stage in analysing the hydrogen atom in quantum mechanics is therefore to transform $\Psi(x, y, z)$ into $\Psi(r, \theta, \phi)$. This is quite an involved process mathematically.

One advantage of doing this is that the three variables, r, θ and ϕ, are independent of each other, i.e. the value of one does not depend on that of another. Because of this it is possible to split $\Psi(r, \theta, \phi)$ into the product of three separate functions, each of which is a function of only one variable. Introducing the functions

R, which is a function only of the variable r, and is written as $R(r)$

Θ, which is a function only of the variable θ, and is written as $\Theta(\theta)$

Φ, which is a function only of the variable ϕ, and is written as $\Phi(\phi)$

These are chosen so that

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$$

Equations can be set up for the three functions $R(r)$, $\Theta(\theta)$ and $\Phi(\phi)$, solved, and then combined to give the overall wavefunction $\Psi(r, \theta, \phi)$. This then allows various properties to be calculated, in particular the energy levels of the atom. Different energy levels have different associated wavefunctions; that for the ground state 1s level is

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

where a_0 is the Bohr radius 5.292×10^{-11} m, and r is the distance of the electron from the nucleus. Note that for the 1s energy level, the wavefunction Ψ is a function of only the variable r. For higher levels the wavefunction depends on the other variables; that for $2p_z$ is a function of both r and θ

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}\cos\theta$$

while those for $2p_x$ and $2p_y$ depend on all three variables r, θ and ϕ

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}\sin\theta\,\cos\phi$$

$$\Psi_{2_{p/y}} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}\sin\theta\,\sin\phi$$

Questions

1. Determine the distance between the following pairs of points:
   (a) (1, 2, 3) and (4, 0, 7)
   (b) (2, 0, 4) and (−4, 3, −2)
   (c) (8, −2, −5) and (7, −2, −7)

2. Convert the following orthogonal coordinates (x, y, z) to spherical polar coordinates (r, θ, ϕ):
   (a) (1, 2, 3)
   (b) (8, 7, 4)
   (c) (−1, 0, −9)

3. Convert the following spherical polar coordinates (r, θ, ϕ) to orthogonal coordinates (x, y, z):
   (a) $(6, \pi/2, \pi)$
   (b) $(10, -\pi/3, 2\pi)$
   (c) $(7.14, 35°, -27°)$

4. Determine which of the atoms C1–C8 in the diamond crystal structure are bonded to each other, i.e. are separated by a distance of approximately 1.54 Å.

5. For an electron in the 1s orbital the average value of r is $a_0/2$, where a_0 is the Bohr radius (Appendix 4). If $\theta = \phi = 45°$, what are the cartesian coordinates of the electron?

6. Repeat question 5 for $r = a_0$, the most probable value of r, with $\theta = 60°$ and $\phi = -30°$.

29. Vectors

Most of the quantities we meet in chemistry are known as scalar quantities. Some, however, have directional properties and are known as vector quantities. To fully specify a vector quantity we need both its magnitude and direction.

Components of a vector

It is often useful to be able to split a vector into three components, which are usually in the x, y and z directions. The unit vectors in each of these directions are known as **i**, **j** and **k**, respectively; each is called a unit vector because it has magnitude 1. Notice that symbols for vector quantities are written using bold type.

Consider the vector $4\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}$. To move from the start of the vector to its end we need to move 4 units in the x direction, 2 units in the y direction and 3 units in the z direction, as shown in Fig. 29.1. Geometrically the vector is represented by means of an arrow.

The vector $2\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + \mathbf{k}$ would be formed by moving 2 units in the (positive) x direction, 3 units in the negative y direction, and 1 unit in the (positive) z direction.

Magnitude of a vector

From the coordinate geometry of the previous chapter the length of the vector in the first example above will be

$$\surd(4^2 + 2^2 + 3^2) = \surd(16 + 4 + 9) = \surd 29 = 5.4$$

which is its magnitude. For the second example the magnitude of the vector is

$$\surd(2^2 + (-3)^2 + 1^2) = \surd(4 + 9 + 1) = \surd 14 = 3.7$$

If a vector is denoted by **a**, then its magnitude is written as $|\mathbf{a}|$ or just a.

Addition of vectors

To add two vectors then simply add the individual components. So adding the two vectors above gives

$$(4\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}) + (2\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

Then collecting together individual components

$$(4 + 2)\mathbf{i} + (2 - 3)\mathbf{j} + (3 + 1)\mathbf{k}$$

yields the overall vector

$$6\mathbf{i} - \mathbf{j} + 4\mathbf{k}$$

Geometrically the second vector is added to the first by ensuring that the arrows are in the same direction, as shown in Fig. 29.2.

Subtraction of vectors

Mechanically the subtraction of vectors is very similar to addition, with the individual components being combined. Subtracting the second vector above from the first gives

$$(4 - 2)\mathbf{i} + (2 - (-3))\mathbf{j} + (3 - 1)\mathbf{k}$$

which becomes

$$2\mathbf{i} + 5\mathbf{j} + 2\mathbf{k}$$

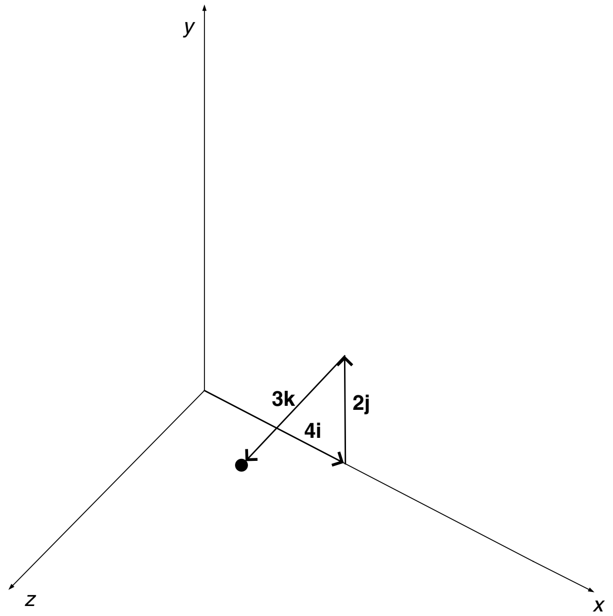


Figure 29.1 The vector $4\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}$

Geometrically this is represented by adding the reverse of the second vector to the first, as shown in Fig. 29.3. Effectively we have multiplied each component of the second vector by -1.

Determining a unit vector

There are occasions when a unit vector in a specified direction needs to be defined. This is done by dividing each component of the vector by the overall magnitude, so that for a vector **a** the unit vector $\hat{\mathbf{a}}$ in the same direction is given by

$$\hat{\mathbf{a}} = \frac{\mathbf{a}}{|\mathbf{a}|}$$

In the example where $\mathbf{a} = 4\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}$ and $|\mathbf{a}| = 5.4$, we have

$$\hat{\mathbf{a}} = \frac{1}{5.4}(4\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}) = 0.74\mathbf{i} + 0.37\mathbf{j} + 0.56\mathbf{k}$$

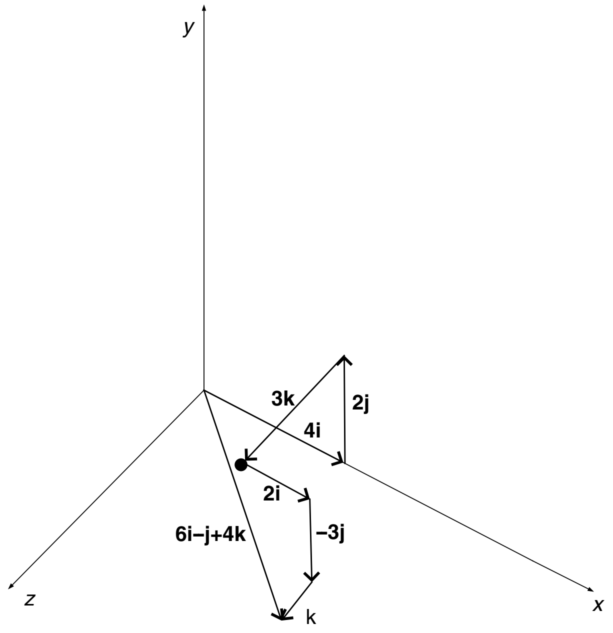


Figure 29.2 The sum of the vectors $(4\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k})$ and $(2\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + \mathbf{k})$

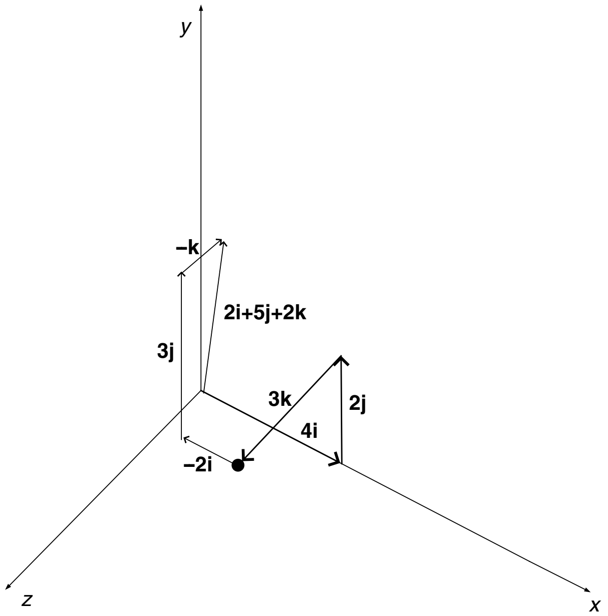


Figure 29.3 Difference between the vectors (4**i** + 2**j** + 3**k**) and (2**i** − 3**j** + **k**)

Coulomb's law

Coulomb's law defines the force F existing between two point charges Q_1 and Q_2. The magnitude of the force is given by the expression

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon_r}\frac{Q_1Q_2}{r^2}$$

where ε_o is the permittivity of free space, and r the distance between the charges. The quantity ε_r was introduced in Chapter 27, and is known as either the dielectric constant or the relative permittivity. This is the form of Coulomb's law most commonly encountered but, since the force will act in a direction defined by a line between the charges, it should strictly be written as an equation involving vector quantities

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon_r}\frac{Q_1Q_2}{r^2}\hat{\mathbf{r}}$$

where $\hat{\mathbf{r}}$ is a unit vector along the line connecting the charges.

Angular momentum

An atom has both orbital angular momentum **L** and spin angular momentum **S**. These vector quantities can be added to give the total angular momentum **J**, i.e.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

The magnitudes of these quantities are written as J, L and S, which are known as quantum numbers for each of these quantities, and can be used to specify atomic states through the atomic term symbol

$$^{2S+1}L_J$$

The orbital angular momentum quantum number L is actually represented by a letter, which is S if $L = 0$, P if $L = 1$ and D if $L = 2$. Thus the atomic term symbol for helium in its ground state is $^1S_0$, meaning that $2S + 1 = 1$ so $S = 0$, the symbol S indicating that $L = 0$ and the subscript $J = 0$.

Questions

1. Determine the magnitudes of the following vectors:
   (a) $3\mathbf{i} + 8\mathbf{j} + 9\mathbf{k}$
   (b) $5\mathbf{i} - 8\mathbf{j} + 8\mathbf{k}$
   (c) $-2\mathbf{i} + 9\mathbf{j} - 4\mathbf{k}$

2. Determine the sum ($\mathbf{a}+\mathbf{b}$) when:
   (a) $\mathbf{a} = 5\mathbf{i} + 6\mathbf{j} + 9\mathbf{k}$ and $\mathbf{b} = 3\mathbf{i} + 6\mathbf{j} + 2\mathbf{k}$
   (b) $\mathbf{a} = 2\mathbf{i} - 6\mathbf{j} + 9\mathbf{k}$ and $\mathbf{b} = 5\mathbf{i} - 8\mathbf{k}$
   (c) $\mathbf{a} = 9\mathbf{i} + 2\mathbf{j} - 2\mathbf{k}$ and $\mathbf{b} = 5\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + 8\mathbf{k}$

3. Determine ($\mathbf{a}-\mathbf{b}$) for the vectors in question 2.

4. Determine the unit vector in the direction defined by:
   (a) $2\mathbf{i} + 6\mathbf{j} - 9\mathbf{k}$
   (b) $5\mathbf{i} - 8\mathbf{j} + 7\mathbf{k}$
   (c) $2\mathbf{i} + \mathbf{j} - 6\mathbf{k}$

5. Two points are defined by the positional vectors:

$$\mathbf{r}_1 = x_1\mathbf{i} + y_1\mathbf{j} + z_1\mathbf{k}$$
$$\mathbf{r}_2 = x_2\mathbf{i} + y_2\mathbf{j} + z_2\mathbf{k}$$

   Obtain an expression for the distance between the points by evaluating $|\,\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$.

6. The translational vector $\mathbf{T}$ in a crystal is defined as

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

   where $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ and $\mathbf{c}$ are vectors which define the unit cell and n_1, n_2 and n_3 are integers. If $\mathbf{a}$ is in the x-direction, $\mathbf{b}$ in the y-direction and $\mathbf{c}$ in the z-direction, rewrite the expression for $\mathbf{T}$ in terms of the unit vectors $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ and $\mathbf{k}$.

30. Vector Multiplication

We have already seen in the previous chapter that vectors may be added or subtracted. They may also be combined with each other or with scalar quantities by means of multiplication.

Multiplication by a scalar

The example of reversing a vector by multiplying by -1 was met in the previous chapter. In fact, a vector can be multiplied by any scalar number. For example, if the vector $\mathbf{i} - \mathbf{j} + 2\mathbf{k}$ is multiplied by 3, we have

$$3(\mathbf{i} - \mathbf{j} + 2\mathbf{k})$$

which multiplying term by term gives

$$3\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + 6\mathbf{k}$$

In terms of symbols, if a vector $\mathbf{v}$ is multiplied by a scalar a, the result is written as $a\mathbf{v}$. This technique can also be used to divide a vector by a scalar. This is often done by writing the dividing number as its reciprocal, which then multiplies the vector. If $2\mathbf{i} + 2\mathbf{j} - 4\mathbf{k}$ is divided by 2, we have

$$\frac{1}{2}(2\mathbf{i} + 2\mathbf{j} - 4\mathbf{k})$$

which becomes $\mathbf{i} + \mathbf{j} - 2\mathbf{k}$. In symbols, if vector $\mathbf{v}$ is divided by a, this would be written as

$$\frac{\mathbf{v}}{a} \quad \text{or} \quad \frac{1}{a}\mathbf{v}$$

This was done in the previous chapter when determining the magnitude of a vector.

Scalar product

As the name implies, the scalar product is a way of multiplying vectors which results in a scalar quantity. It is also known as the 'dot product,' because the multiplication operation is represented by a dot. The scalar product of two vectors $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ is defined by

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}| \cos\theta$$

where $|\mathbf{a}|$ and $|\mathbf{b}|$ are the magnitudes of $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ respectively and θ is the angle between them. Notice that the angle θ is defined as in Fig. 30.1, where both vectors point away from their intersection point.

If we consider the behaviour of the unit vectors $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ and $\mathbf{k}$, which each have magnitude 1, we obtain the relationships

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$$

since in all three cases the vectors being combined are in the same direction with $\theta = 0°$ and $\cos\theta = 1$. Similarly

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{i} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = 0$$

since in all three cases the vectors being combined are perpendicular with $\theta = 90°$ and $\cos\theta = 0$. Notice also that $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}$, for any pair of vectors.

Using these relationships we can now combine any pair of vectors that are expressed in terms of the unit vectors $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ and $\mathbf{k}$. Consider the vectors

$$\mathbf{a} = 2\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k} \quad \text{and} \quad \mathbf{b} = \mathbf{i} - 2\mathbf{j} + \mathbf{k}$$

To evaluate $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, we need to consider every product of unit vectors within

$$(2\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{i} - 2\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

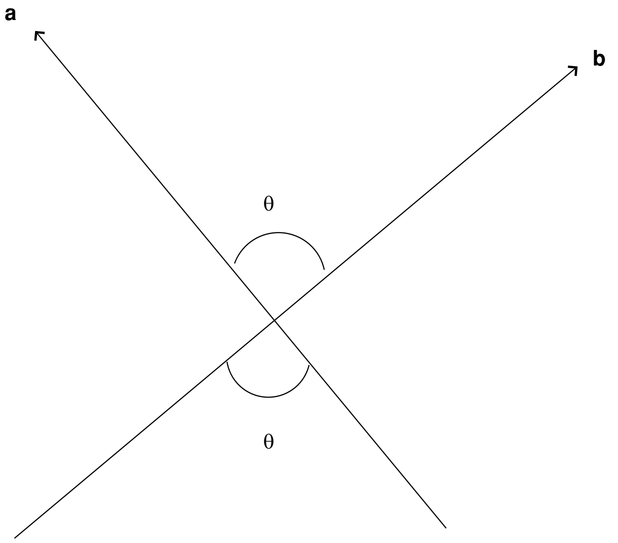


Figure 30.1 Definition of the angle θ between two vectors

This gives

$$
\begin{aligned}
&2\mathbf{i}\cdot\mathbf{i} + 2\mathbf{i}\cdot(-2\mathbf{j}) + 2\mathbf{i}\cdot\mathbf{k} + \mathbf{j}\cdot\mathbf{i} + \mathbf{j}\cdot(-2\mathbf{j}) + \mathbf{j}\cdot\mathbf{k} - \mathbf{k}\cdot\mathbf{i} - \mathbf{k}\cdot(-2\mathbf{j}) - \mathbf{k}\cdot\mathbf{k}\\
&\quad = 2\mathbf{i}\cdot\mathbf{i} - 4\mathbf{i}\cdot\mathbf{j} + 2\mathbf{i}\cdot\mathbf{k} + \mathbf{j}\cdot\mathbf{i} - 2\mathbf{j}\cdot\mathbf{j} + \mathbf{j}\cdot\mathbf{k} - \mathbf{k}\cdot\mathbf{i} + 2\mathbf{k}\cdot\mathbf{j} - \mathbf{k}\cdot\mathbf{k}\\
&\quad = 2\times 1 - 4\times 0 + 2\times 0 + 0 - 2\times 1 + 0 - 0 + 2\times 0 - 1\\
&\quad = 2 - 2 - 1 = -1
\end{aligned}
$$

Vector product

The vectors **a** and **b** may also be combined to give a vector. The vector product, or cross product, is defined by

$$\mathbf{a}\times\mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\sin\theta\,\hat{\mathbf{n}}$$

where the symbols have the same meaning as before, and $\hat{\mathbf{n}}$ is a unit vector perpendicular to both **a** and **b** in a direction given by a right-handed clockwise turn from **a** to **b**.

This time for the unit vectors **i**, **j** and **k**, we have

$$\mathbf{i}\times\mathbf{j} = \mathbf{k} \qquad \mathbf{j}\times\mathbf{k} = \mathbf{i} \qquad \mathbf{k}\times\mathbf{i} = \mathbf{j}$$

since $\theta = 90^\circ$ and $\sin\theta = 1$. However, reversing the order of the vectors reverses the direction of $\hat{\mathbf{n}}$ and so

$$\mathbf{j}\times\mathbf{i} = -\mathbf{k} \qquad \mathbf{k}\times\mathbf{j} = -\mathbf{i} \qquad \mathbf{i}\times\mathbf{k} = -\mathbf{j}$$

When the unit vectors in the vector product are the same we have

$$\mathbf{i}\times\mathbf{i} = \mathbf{j}\times\mathbf{j} = \mathbf{k}\times\mathbf{k} = \mathbf{0}$$

since $\theta = 0^\circ$ and $\sin\theta = 0$.

The vector product can now be determined for any pair of vectors expressed in terms of the unit vectors **i**, **j** and **k**. If

$$\mathbf{c} = 2\mathbf{i} - \mathbf{j} + 3\mathbf{k} \qquad \text{and} \qquad \mathbf{d} = \mathbf{i} - 2\mathbf{j} + 2\mathbf{k}$$

Then the vector product is

$$
\begin{aligned}
\mathbf{c}\times\mathbf{d} &= (2\mathbf{i} - \mathbf{j} + 3\mathbf{k})\times(\mathbf{i} - 2\mathbf{j} + 2\mathbf{k})\\
&= 2\mathbf{i}\times\mathbf{i} + 2\mathbf{i}\times(-2\mathbf{j}) + 2\mathbf{i}\times 2\mathbf{k} - \mathbf{j}\times\mathbf{i} - \mathbf{j}\times(-2\mathbf{j}) - \mathbf{j}\times 2\mathbf{k} + 3\mathbf{k}\times\mathbf{i} + 3\mathbf{k}\\
&\quad\times(-2\mathbf{j}) + 3\mathbf{k}\times 2\mathbf{k}\\
&= 2\mathbf{i}\times\mathbf{i} - 4\mathbf{i}\times\mathbf{j} + 4\mathbf{i}\times\mathbf{k} - \mathbf{j}\times\mathbf{i} + 2\mathbf{j}\times\mathbf{j} - 2\mathbf{j}\times\mathbf{k} + 3\mathbf{k}\times\mathbf{i} - 6\mathbf{k}\times\mathbf{j} + 6\mathbf{k}\times\mathbf{k}\\
&= 2\times 0 - 4\mathbf{k} + 4(-\mathbf{j}) - (-\mathbf{k}) + 2\times 0 - 2\mathbf{i} + 3\mathbf{j} - 6(-\mathbf{i}) + 6\times 0\\
&= -4\mathbf{k} - 4\mathbf{j} + \mathbf{k} - 2\mathbf{i} + 3\mathbf{j} + 6\mathbf{i} = 4\mathbf{i} - \mathbf{j} - 3\mathbf{k}
\end{aligned}
$$

Angular momentum

The classical angular momentum $\mathbf{L}$ is defined by the vector product

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

where $\mathbf{r}$ is the distance from the origin of a particle of mass m rotating about a fixed point with velocity $\mathbf{v}$ having linear momentum $\mathbf{p}$ which is equal to $m\mathbf{v}$. The distance $\mathbf{r}$ can be described by means of a position vector in terms of the particle's position (x, y, z) and the unit vectors $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ and $\mathbf{k}$

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

The momentum $\mathbf{p}$ can be partitioned into components in the x, y and z directions denoted as p_x, p_y and p_z respectively so that

$$\mathbf{p} = p_x\mathbf{i} + p_y\mathbf{j} + p_z\mathbf{k}$$

The vector product is now

$$\begin{aligned}
\mathbf{L} &= (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}) \times (p_x\mathbf{i} + p_y\mathbf{j} + p_z\mathbf{k}) \\
&= x\mathbf{i} \times p_x\mathbf{i} + x\mathbf{i} \times p_y\mathbf{j} + x\mathbf{i} \times p_z\mathbf{k} + y\mathbf{j} \times p_x\mathbf{i} + y\mathbf{j} \times p_y\mathbf{j} + y\mathbf{j} \times p_z\mathbf{k} + z\mathbf{k} \times p_x\mathbf{i} + z\mathbf{k} \times p_y\mathbf{j} \\
&\quad + z\mathbf{k} \times p_z\mathbf{k} \\
&= xp_x\mathbf{i} \times \mathbf{i} + xp_y\mathbf{i} \times \mathbf{j} + xp_z\mathbf{i} \times \mathbf{k} + yp_x\mathbf{j} \times \mathbf{i} + yp_y\mathbf{j} \times \mathbf{j} + yp_z\mathbf{j} \times \mathbf{k} + zp_x\mathbf{k} \times \mathbf{i} + zp_y\mathbf{k} \times \mathbf{j} \\
&\quad + zp_z\mathbf{k} \times \mathbf{k} \\
&= xp_x \times \mathbf{0} + xp_y \times \mathbf{k} + xp_z \times (-\mathbf{j}) + yp_x \times (-\mathbf{k}) + yp_y \times \mathbf{0} + yp_z \times \mathbf{i} + zp_x \times \mathbf{j} \\
&\quad + zp_y \times (-\mathbf{i}) + zp_z \times \mathbf{0} \\
&= xp_y\mathbf{k} - xp_z\mathbf{j} - yp_x\mathbf{k} + yp_z\mathbf{i} + zp_x\mathbf{j} - zp_y\mathbf{i}
\end{aligned}$$

Collecting like terms gives

$$\mathbf{L} = (yp_z - zp_y)\mathbf{i} + (zp_x - xp_z)\mathbf{j} + (xp_y - yp_x)\mathbf{k}$$

As we saw in the previous chapter an atom has both orbital angular momentum $\mathbf{L}$ and spin angular momentum $\mathbf{S}$. As well as adding these to give the total angular momentum

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

they can be combined through the scalar product $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. This represents the phenomenon of spin-orbit coupling in the atom. First consider the scalar product $\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}$

$$\begin{aligned}
\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} &= (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \\
&= \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \\
&= \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}
\end{aligned}$$

since $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$.

Also

$$\begin{aligned}
\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} &= |\mathbf{J}||\mathbf{J}| \cos 0^\circ = J^2 \\
\mathbf{L} \cdot \mathbf{L} &= |\mathbf{L}||\mathbf{L}| \cos 0^\circ = L^2 \\
\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} &= |\mathbf{S}||\mathbf{S}| \cos 0^\circ = S^2
\end{aligned}$$

where J, L and S are used to represent the magnitudes of $\mathbf{J}$, $\mathbf{L}$ and $\mathbf{S}$ respectively. Hence the equation above can be written as

$$J^2 = L^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + S^2$$

Subtracting $L^2 + S^2$ from both sides of this equation gives

$$2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = J^2 - L^2 - S^2$$

and so

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

From this expression it is possible to use quantum mechanics to deduce the magnitude of the energy level splitting caused by spin-orbit coupling. For the sodium atom this is around 17 cm^{-1}.

Questions

1. Determine the following vectors:
   (a) $2\mathbf{a}$, where $\mathbf{a} = 3\mathbf{i} + \mathbf{j} - 2\mathbf{k}$
   (b) $3\mathbf{b}$, where $\mathbf{b} = 5\mathbf{i} - 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}$
   (c) $4.5\mathbf{c}$, where $\mathbf{c} = 0.7\mathbf{i} + 3.4\mathbf{j} + 2.1\mathbf{k}$

2. Determine the scalar product $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ when:
   (a) $\mathbf{a} = 3\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 4\mathbf{k}$ and $\mathbf{b} = -\mathbf{i} - 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}$
   (b) $\mathbf{a} = 3\mathbf{i} - 4\mathbf{j} - 5\mathbf{k}$ and $\mathbf{b} = -8\mathbf{i} + 6\mathbf{j} + 3\mathbf{k}$
   (c) $\mathbf{a} = 8\mathbf{j} - 7\mathbf{k}$ and $\mathbf{b} = 6\mathbf{i} + 4\mathbf{j} - 5\mathbf{k}$

3. Determine the vector product $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ of each pair of vectors in question 2.

4. The scalar product $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ of vectors $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ is 3.62, $|\mathbf{a}| = 2.14$ and $|\mathbf{b}| = 5.19$. Determine the angle between $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$.

5. The energy E of a dipole $\boldsymbol{\mu}$ in a magnetic field $\mathbf{B}$ is given by the scalar product $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$
   What is the energy if a dipole of magnitude 9.274×10^{-24} J T^{-1} makes an angle of 30° with a magnetic field with $|\mathbf{B}| = 2.0$ T?

6. The angular momentum $\mathbf{L}$ of a particle of mass m is given by $\mathbf{L} = m(\mathbf{r} \times \mathbf{v})$, where the particle moves with velocity $\mathbf{v}$ and positional vector $\mathbf{r}$. If $\mathbf{r}$ is aligned such that $\mathbf{r} = a_0\mathbf{i}$, with a_0 being the Bohr radius, determine the angular momentum of an electron of mass 9.109×10^{-31} kg having $\mathbf{v} = (6 \times 10^6 \text{ m s}^{-1})\mathbf{j}$ at a particular instant in time.

31. Complex Numbers

Real numbers

Most of the numbers encountered in chemistry are known as real numbers. Examples are

$$7.45 \qquad 9.2 \times 10^{-3} \qquad -1.3 \times 10^{4} \qquad 36 \qquad \frac{3}{4}$$

Note that the integers are a subset of the set of real numbers.

Imaginary numbers

The concept of imaginary numbers is rather less common. Consider the equation

$$x^2 + 1 = 0$$

Subtracting 1 from each side of this gives

$$x^2 = -1$$

Taking the square root of either side then gives

$$x = \sqrt{-1}$$

Conventionally we would say that it is not possible to take the square root of a negative number, but mathematicians choose to represent the quantity $\sqrt{-1}$ with the symbol i, which then allows the development of other branches of the subject. Notice that the symbol i is used to represent the square root of any negative number. For example, $\sqrt{-5} = \sqrt{[(-1) \times 5]} = \sqrt{-1} \times \sqrt{5} = i\sqrt{5}$.

Complex numbers

As the name suggests, a complex number is made by combining a real and an imaginary number by taking their sum. Examples of complex numbers are

$$3 + 4i = 3 + 4\sqrt{-1}$$
$$2 - 7i = 2 - 7\sqrt{-1}$$

The general complex number $(a + ib)$ is said to have real part a and imaginary part b.

Complex conjugate

The complex conjugate of $(a + ib)$ is $(a - ib)$. In general the conjugate of a complex number is obtained by replacing i by $-i$ everywhere it occurs. A common notation encountered in chemistry is that if the complex number $(a + ib)$ is denoted as z, then its conjugate is written as z^*.

The exponential of an imaginary number

The exponential of an imaginary number is the form in which most occurrences of imaginary numbers will be met in chemistry. The relationship is simply

$$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$$

so that the exponential of an imaginary number ix is the complex number with real part $\cos x$ and imaginary part $\sin x$. It is also worth noting that

$$e^{-ikx} = \cos kx - i \sin kx$$

The structure factor

When X-rays are fired at a crystal, the amplitude of the scattered X-rays is defined by the structure factor $F(hkl)$, which depends on the position and nature of all the atoms in the repeat unit known as the unit cell. It can be determined from the equation

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}$$

where f_j is known as the scattering factor of atom j having coordinates (x_j, y_j, z_j) and h, k and l are integers known as Miller indices that define each particular reflection. The symbol $\sum_j$ denotes taking the summation over all values of j. This symbol was met in Chapter 9 where it appears in the formula for calculating standard deviation.

The intensity $I(hkl)$ of each reflection is proportional to the square of the amplitude so that

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$$

Wavefunctions

A wavefunction is a mathematical state function which describes the state of a system as fully as possible, as was seen in Chapter 13. It is usually denoted by the symbol Ψ in chemistry. Since this mathematical function may be complex (i.e. contains i) it is also possible to consider its conjugate Ψ^*. This is then of use in a number of ways.

One is in calculating the probability density of a system, which gives us the probability of finding a particle at a defined position (x,y,z) and is defined as $\Psi^*\Psi$.

Complex wavefunction for particle in a box

The formula for the ground state energy for the particle in a box model was met in Chapter 13. In fact there is a series of energy levels given by the general formula

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

which depend upon the quantum number n, which has values 1,2,3, ... In this formula, h is Planck's constant, m is the mass of the particle, and a is the width of the box. For each of these energy levels there is an associated wavefunction Ψ which takes the form

$$\Psi(x) = A\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) + B\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

This clearly isn't complex, but as we saw in the previous section there may be advantages in being able to write it in such a form.

First write down the relationships

$$e^{in\pi x/a} = \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) + i\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$
$$e^{-in\pi x/a} = \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) - i\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

Adding these expressions gives

$$e^{in\pi x/a} + e^{-in\pi x/a} = 2\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

where the two sine terms have added to zero. This can be rearranged to give

$$\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{e^{in\pi x/a} + e^{-in\pi x/a}}{2}$$

Subtracting the second relationship from the first gives

$$e^{in\pi x/a} - e^{in\pi x/a} = 2i\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

where subtraction has eliminated the cosine terms. Dividing both sides of this equation by $2i$

$$\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{e^{in\pi x/a} - e^{in\pi x/a}}{2i}$$

Now substitute for the sine and cosine terms in the original expression for $\Psi(x)$ to give

$$\Psi(x) = \frac{A}{2}\left(e^{in\pi x/a} + e^{-in\pi x/a}\right) + \frac{B}{2i}\left(e^{in\pi x/a} - e^{in\pi x/a}\right)$$

This can be rearranged to collect the like exponential terms giving

$$\Psi(x) = \left(\frac{A}{2} + \frac{B}{2i}\right)e^{in\pi x/a} + \left(\frac{A}{2} - \frac{B}{2i}\right)e^{-in\pi x/a}$$

It is now straightforward to generate the expression for $\Psi^*(x)$ by replacing i by $-i$ each time it occurs. This leads to

$$\Psi^*(x) = \left(\frac{A}{2} - \frac{B}{2i}\right)e^{-in\pi x/a} + \left(\frac{A}{2} + \frac{B}{2i}\right)e^{in\pi x/a}$$

Inspection shows that $\Psi^*(x) = \Psi(x)$, which is the expected result for a real wavefunction.

Questions

1. Give the real and imaginary parts of:
   (a) $2 + 3i$
   (b) $3 - 6i$
   (c) $4 + 7i$
   (d) $5 - 9i$
   (e) $x + iy$

2. Give the conjugate of each of the complex numbers in question 1.

3. Give the first three terms of the structure factor $F(hkl)$ in terms of separate real and imaginary parts.

4. A complex wavefunction Ψ may be written as the sum of its real R and imaginary I parts as $\Psi = R + iI$. Use this expression to show that $\Psi^*\Psi$ is real, i.e. that it has no imaginary part.

5. The wavefunctions for the $2p_x$ and $2p_y$ orbitals of the hydrogen atom can be written as

$$\Psi_{2p_x} = Ae^{-r/2a_0}r\sin\theta e^{i\phi}$$
$$\Psi_{2p_y} = Ae^{-r/2a_0}r\sin\theta e^{-i\phi}$$

   Rewrite the sum of these as a real function by using the expansions of $e^{i\phi}$and $e^{-i\phi}$ as complex numbers.

SECTION

F

Calculus

32. The Derivative

The quantity called the derivative can be thought of as the rate of change of one variable with respect to another. As an example, acceleration is the rate of change of speed with time. Graphically, the rate of change is determined by the gradient of a graph of one variable against the other.

Gradient of a straight line

The gradient of a straight line is straightforward to calculate, once the coordinates of two points A and B on the line are known. Simply determine the vertical distance Δy between the points and divide by the horizontal distance Δx between the points. In Fig. 32.1, the gradient m between points A and B is given by

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

So if A has coordinates (1, 2) and B has coordinates (3, 7), the gradient m will be

$$m = \frac{7-2}{3-1} = \frac{5}{2} = 2.5$$

Notice that the order of coordinates is important in this expression. If A has coordinates $(3, -1)$ while B has coordinates (1, 5), the gradient m is given by

$$m = \frac{5-(-1)}{1-3} = \frac{5+1}{-2} = \frac{6}{-2} = -3$$

i.e. the gradient is negative, so that the line now slopes in the opposite direction.

While this is an appropriate way of determining the gradient if numerical data is being dealt with, remember from Chapter 23 that the general equation of a straight line is given by $y = mx + c$, where m is the gradient and c is the intercept. Consequently, if the equation of a straight line is known its gradient m can be determined without needing to know which points it passes through.

Gradient of a curve

In order to determine the gradient of a curve at a particular point, the tangent to the curve at that point must be drawn, as shown in Fig. 32.2. Since this tangent is a straight line, its gradient can be determined from two points as outlined above. Since the tangent to the curve is different at every point on the curve, it follows that the gradient of the curve is continually changing.

In practice it is quite hard to estimate the best position in which to draw the tangent, so graphical methods do not give a very accurate value for the gradient.

In the same way that knowing the equation of a straight line allows us to determine its gradient, knowing the equation of a curve allows us to determine its gradient at any point.

The derivative

If y is a function of the single variable x, the quantity written as

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$$

is known as the derivative of y with respect to x. In speech we would refer to this as 'D Y by D X'. It is very important to note that both $\mathrm{d}y$ and $\mathrm{d}x$ are single entities that are never separated. You may notice a similarity between the gradient $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ for a straight line and the gradient $\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$ for a curve.

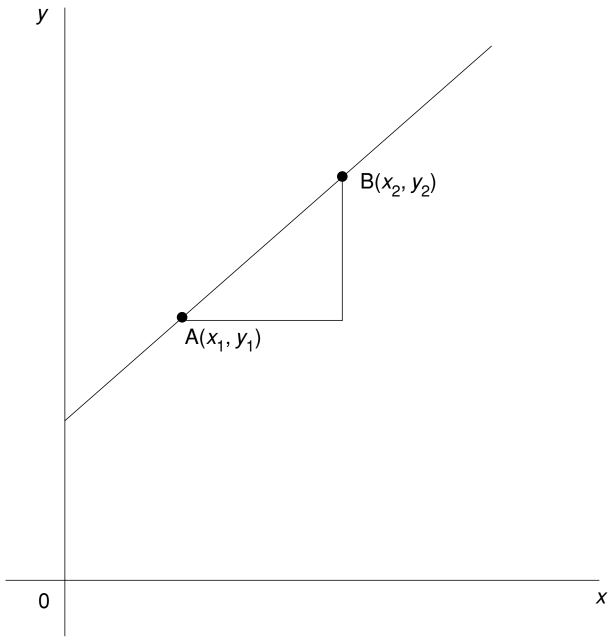


Figure 32.1 Gradient between two points A and B on a straight line

It is this derivative which gives the value of the gradient of y with respect to x, and there are rules which allow us to determine its form once we have an equation relating x and y. For example, if

$$y = x^2 - 3$$

then it will be seen in the next chapter that

$$\frac{dy}{dx} = 2x$$

It should not be surprising that another expression involving x has been obtained, since it has already been established that the gradient of a curve is constantly changing. When $x = -1$,

$$\frac{dy}{dx} = 2 \times (-1) = -2$$

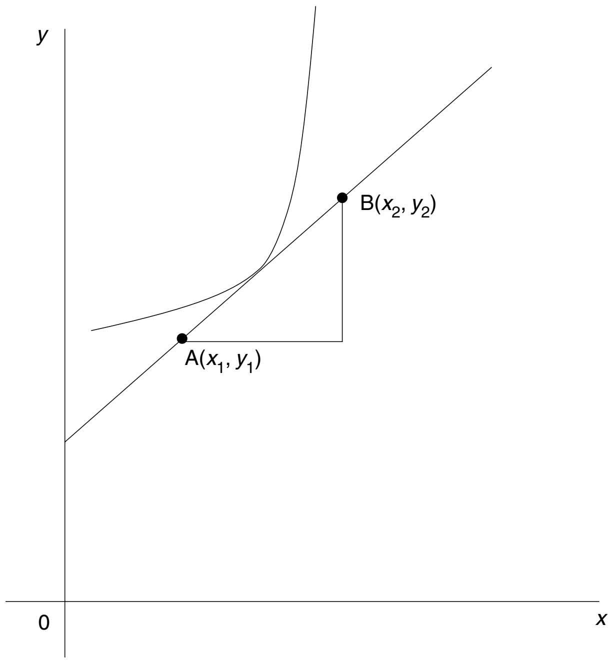


Figure 32.2 Gradient at a point on a curve

so the gradient of the curve represented by $y = x^2 - 3$ is -2 when $x = -1$.

Clapeyron equation

The Clapeyron equation gives the rate of change of pressure p with absolute temperature T during the phase changes fusion and vaporisation. If the phase change is accompanied by a change in enthalpy ΔH and a change in volume ΔV, then

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

so that the gradient of a graph of p against T can be determined at any point.

When ice melts, it contracts to the extent of 1.63×10^{-6} m^3 mol^{-1} and is accompanied by an enthalpy change 6.008 kJ mol^{-1}. Since this takes place at an absolute temperature of 273.15 K, the derivative is given by

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} &= \frac{6.008\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{273.15\,\mathrm{K} \times (-1.63 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}})} \\ &= \frac{6.008 \times 10^3\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}{-445.23 \times 10^{-6}\,\mathrm{K\,m^3\,mol^{-1}}} \\ &= -1.349 \times 10^7\,\mathrm{N\,m\,K^{-1}\,m^{-3}} \\ &= -1.349 \times 10^7\,\mathrm{N\,m^{-2}\,K^{-1}} \\ &= -1.349 \times 10^7\,\mathrm{Pa\,K^{-1}}\end{aligned}$$

Note that ΔV is negative in this case because of the contraction on melting.

Rates of reaction

The rate of a chemical reaction is usually described in terms of the rate of change of concentration c with respect to time t. The gradient of a graph of c against t is thus given by the derivative dc/dt.

The equation for this derivative is different for different groups of reactions. For those known as first-order reactions, it is given by the equation

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc$$

where k is a constant known as the rate constant. The negative sign appears because as the time t increases, the concentration c decreases.

At 20°C, hydrogen peroxide decomposes in dilute sodium hydroxide according to the equation

$$2\,H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

The reaction is first order with a rate constant k of 1.06×10^{-3} min^{-1}.

When the concentration of hydrogen peroxide H_2O_2 is 0.010 mol dm^{-3}, the derivative will be

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} &= -1.06 \times 10^{-3}\,\mathrm{min^{-1}} \times 0.010\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} \\ &= -1.06 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}\,min^{-1}}\end{aligned}$$

Questions

1. If $y = 3x^2 + 5$, it can be shown that

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = 6x$$

Determine the gradient of the curve $y = 3x^2 + 5$ when:
(a) $x = -4$
(b) $x = 0$
(c) $x = 2$
(d) $x = -0.5$
(e) $x = 2.42$

2. If $y = 7x^3 - 3x^2 + 9$, it can be shown that

$$\frac{dy}{dx} = 21x^2 - 6x$$

Determine the gradient of the curve $y = 7x^3 - 3x^2 + 9$ when:
(a) $x = -5$
(b) $x = 0$
(c) $x = 7$
(d) $x = -3.6$
(e) $x = 7.41$

3. If ln K for a reaction, where K is the equilibrium constant, is plotted against the absolute temperature T, then

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2}$$

where $\Delta H^{\ominus}$ is the standard enthalpy of reaction and R is the gas constant.
Urea can be prepared using the reaction

$$2\,NH_{3(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons NH_2CONH_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$$

for which $\Delta H^{\ominus} = -119.7$ kJ mol^{-1}. What is the gradient of the graph of ln K against T at 25°C?

4. The Poiseuille equation allows viscosity η to be determined from measuring the rate of flow through a length l of a tube of radius R with a pressure difference $(p_1 - p_2)$, given by

$$\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1 - p_2)\pi R^4}{8\eta l}$$

The viscosity of ethene at 25°C is 9.33×10^{-6} kg m^{-1} s^{-1}. What is the gradient of a graph of V against t when ethane flows through a pressure difference of 25 kPa in a tube of radius 5 mm and length 10 cm?

5. The decomposition of nitrogen dioxide

$$2\,NO_{2(g)} \rightarrow 2\,NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

at temperatures around 350°C is a second-order reaction, obeying the equation

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

where c is the concentration of NO_2 and k is the rate constant equal to 0.775 dm^3 mol^{-1} s^{-1}. What is the gradient of the graph of c against t when c = 0.05 mol dm^{-3}?

33. Differentiation

The process of obtaining the derivative $\frac{dy}{dx}$ from a function $y = f(x)$ is known as differentiation. In the previous chapter it was seen that if $y = x^2 - 3$, then

$$\frac{dy}{dx} = 2x$$

An alternative way of expressing this is that if $f(x) = x^2 - 3$, then

$$\frac{df(x)}{dx} = 2x$$

In fact, the general rule for this type of function is that if $f(x) = ax^n$, then

$$\frac{df(x)}{dx} = anx^{n-1}$$

In other words, to differentiate, multiply by the power and reduce the power by 1. For example, if $f(x) = 3x^4$, then

$$\frac{df(x)}{dx} = 4 \times 3x^{4-1} = 12x^3$$

A special case of this is when $f(x) = a$, where a is a constant. Since $x^0 = 1$ (Chapter 1), a can be written as ax^0. Applying the rule above to $f(x) = ax^0$ gives

$$\frac{df(x)}{dx} = 0 \times a \times x^{0-1} = 0$$

Thus the differentiation of any constant is zero. This makes sense because graphically $y = f(x) = a$ is represented by a horizontal line, whose gradient is zero.

On the other hand, if $f(x) = ax$ is to be differentiated, the rule gives

$$\frac{df(x)}{dx} = 1 \times a \times x^{1-1} = ax^0 = a \times 1 = a$$

since $x^0 = 1$. For example, if $f(x) = 4x$, then

$$\frac{df(x)}{dx} = 1 \times 4 \times x^{1-1} = 4x^0 = 4 \times 1 = 4$$

Polynomial expressions

To differentiate a polynomial expression such as

$$f(x) = 4x^3 - 6x^2 + 12x - 4$$

simply differentiate term by term. This gives

$$\begin{aligned}\frac{df(x)}{dx} &= 3 \times 4 \times x^{3-1} - 2 \times 6 \times x^{2-1} + 1 \times 12 \times x^{1-1} \\ &= 12x^2 - 12x + 12\end{aligned}$$

since the constant term -4 differentiates to zero.

Partial molar volumes

The partial molar volume V_1 of component 1 in a mixture is defined as the increase in total volume V when 1 mol of the component is added to a sufficiently large amount of solution that the concentration does not change. For sodium chloride, the total volume V of solution is given by

$$V = a + bm + cm^2 + dm^3$$

where m is the molality of the solution divided by the standard molality 1 mol kg^{-1}. The constants take the values $a = 1002.87$ cm^3, $b = 17.821$ cm^3 kg mol^{-1}, $c = 0.8739$ cm^3 kg^2 mol^{-2} and $d = -0.04723$ cm^3 kg^3 mol^{-3}. The quantity $\frac{dV}{dm}$ is thus the partial molar volume of sodium chloride in the solution. This is determined as

$$\frac{dV}{dm} = 1 \times b \times m^{1-1} + 2 \times c \times m^{2-1} + 3 \times d \times m^{3-1} = b + 2cm + 3dm^2$$

Thus if the molality is 0.25 mol kg^{-1},

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dm} &= 17.821\,\text{cm}^3\,\text{kg}\,\text{mol}^{-1} + 2 \times 0.8739\,\text{cm}^3\,\text{kg}^2\,\text{mol}^{-2} \times 0.25\,\text{mol}\,\text{kg}^{-1} \\ &\quad + 3 \times (-0.047\,23)\,\text{cm}^3\,\text{kg}^3\,\text{mol}^{-3} \times (0.25\,\text{mol}\,\text{kg}^{-1})^2 \\ &= 17.821\,\text{cm}^3\,\text{kg}\,\text{mol}^{-1} + 0.4370\,\text{cm}^3\,\text{kg}\,\text{mol}^{-1} - 0.0089\,\text{cm}^3\,\text{kg}\,\text{mol}^{-1} \\ &= 18.249\,\text{cm}^3\,\text{kg}\,\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Heat capacity

The heat capacity C_p of methane is given by the polynomial expression

$$C_p = 23.6\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} + 47.86 \times 10^{-3}\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1}T - 1.8 \times 10^5\,\text{J}\,\text{K}\,\text{mol}^{-1}T^{-2}$$

The gradient of a graph of C_p against T will be given by the derivative $\frac{dC_p}{dT}$, which is given by

$$\begin{aligned}\frac{dC_p}{dT} &= 47.86 \times 10^{-3}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} \times 1 \times T^{1-1} - 1.8 \times 10^5\,\text{J}\,\text{K}\,\text{mol}^{-1} \times (-2) \times T^{-2-1} \\ &= 47.86 \times 10^{-3}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} + 3.6 \times 10^5\,\text{J}\,\text{K}\,\text{mol}^{-1}\,T^{-3}\end{aligned}$$

At 298 K, the gradient of the graph of C_p against T is thus given by

$$\begin{aligned}\frac{dC_p}{dT} &= 47.86 \times 10^{-3}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} + 3.6 \times 10^5\,\text{J}\,\text{K}\,\text{mol}^{-1} \times (298\,\text{K})^{-3} \\ &= 47.86 \times 10^{-3}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} + \frac{3.6 \times 10^5\,\text{J}\,\text{K}\,\text{mol}^{-1}}{(298\,\text{K})^3} \\ &= 47.86 \times 10^{-3}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} + 13.6 \times 10^{-3}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} \\ &= 61.46 \times 10^{-3}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1} \\ &= 6.146 \times 10^{-2}\,\text{J}\,\text{K}^{-2}\,\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Questions

1. If a function $f(x)$ is defined by $f(x) = 3x^5 - 4x^3 + 2x$, determine an expression for $\frac{df(x)}{dx}$.

2. If a function $g(y)$ is defined by $g(y) = 2y^4 + 3y^3 - 5y^2 - y + 7$, determine an expression for $\frac{dg(y)}{dy}$.

3. Hermite polynomials form part of the solution for the quantum mechanical treatment of the harmonic oscillator. One of these polynomials is defined by

$$H_4(\xi) = 12 - 48\xi^2 + 16\xi^4$$

   Obtain an expression for $\frac{dH_4(\xi)}{d\xi}$.

4. The Laguerre polynomials form part of the solution of the R equation in the quantum mechanical treatment of the hydrogen atom. One of these polynomials is defined by

$$L_3(\rho) = 6 - 18\rho + 9\rho^2 - \rho^3$$

   Obtain an expression for $\frac{dL_3(\rho)}{d\rho}$

5. The Legendre polynomials form part of the solution of the Θ equation in the quantum mechanical treatment of the hydrogen atom. One of these polynomials is defined by

$$P_3(z) = \frac{5}{2}z^3 - \frac{3}{2}z$$

Obtain an expression for $\frac{dP_3(z)}{dz}$.

6. The volume V of a liquid is given by

$$V = V_0(a + bT + cT^2)$$

where V_0 is the volume of liquid at 298 K, $a = 0.85$, $b = 4.2 \times 10^{-4}$ K^{-1}, and $c = 1.67 \times 10^{-6}$ K^{-2}. Determine $\frac{dV}{dT}$ for this liquid at 350 K in terms of V_0.

34. Differentiation of Functions

In this chapter the derivatives are considered of four of the functions commonly encountered in chemistry. Rather than using y or $f(x)$ to denote the function each time, it will be written directly in the symbol for the derivative, as in

$$\frac{d}{dx}(3x^2) = 6x$$

which is a more concise expression than those used previously.

The exponential function

The general derivative of the exponential function is given by

$$\frac{d}{dx}(e^{ax}) = ae^{ax}$$

For example,

$$\frac{d}{dx}(e^{4x}) = 4e^{4x}$$
$$\frac{d}{dx}(e^{-2x}) = -2e^{-2x}$$

Notice that this also gives the interesting result

$$\frac{d}{dx}(e^{x}) = e^{x}$$

where the function and its derivative are the same.

Logarithms

The derivative of the natural logarithm is given by

$$\frac{d}{dx}(\ln x) = \frac{1}{x}$$

Notice that since

$$\ln ax = \ln a + \ln x$$

each term can be differentiated to give

$$\frac{d}{dx}(\ln ax) = \frac{d}{dx}(\ln a) + \frac{d}{dx}(\ln x) = 0 + \frac{1}{x} = \frac{1}{x}$$

since a and consequently $\ln a$ are both constants, which differentiate to zero.

Note that logarithms to the base 10 are differentiated by using the relationship

$$\log x = \frac{\ln x}{2.303}$$

i.e. by differentiating ln x and dividing the result by 2.303. This rule will be presented formally in Chapter 35.

Examples of differentiating logarithms are:

$$\frac{d}{dx}(\ln 5x) = \frac{1}{x}$$
$$\frac{d}{dx}(\log 2x) = \frac{1}{2.303}\frac{d}{dx}(\ln 2x) = \frac{1}{2.303} \times \frac{1}{x} = \frac{1}{2.303x}$$

Trigonometric functions

Other functions commonly differentiated in chemistry are the sine and cosine trigonometric functions. The relevant derivatives are:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[\sin(ax+b)] = a\cos(ax+b)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[\cos(ax+b)] = -a\sin(ax+b)$$

Note the negative sign in the second relationship.

Examples of these derivatives are:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\sin 4x) = 4\cos 4x$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\cos(8x+2)) = -8\sin(8x+2)$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(2\sin(3x-1)+4\cos 5x) &= 2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\sin(3x-1)) + 4\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\cos 5x)\\ &= 2\times 3\cos(3x-1) + 4\times(-5\sin 5x)\\ &= 6\cos(3x-1) - 20\sin 5x\end{aligned}$$

The barometric distribution law

The barometric distribution law gives the distribution of atmospheric gas molecules in terms of their molar mass M, height h, absolute temperature T, the acceleration due to gravity g, and the ideal gas constant R. The pressure p at height h is given in terms of that at zero height p_0 as

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT}$$

The rate of change of pressure with height is then given by the derivative $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}h}$.

Comparing the above exponential function with e^{ax}, it can be seen that if $x = h$ then

$$a = -\frac{Mg}{RT}$$

It thus follows that

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}h}(e^{-Mgh/RT}) = -\frac{Mg}{RT}e^{-Mgh/RT}$$

and the full derivative of the expression for p is given by

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}h} = p_0\left(-\frac{Mg}{RT}\right)e^{-Mgh/RT}$$

This isn't a particularly elegant expression, but it does contain the term $p_0 e^{-Mgh/RT}$, which the original equation defines as p. Consequently, the derivative can be rewritten as

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}h} = -\frac{Mg}{RT}p$$

Transition state theory

Transition state theory requires the existence of an activated complex in order to overcome the activation energy of a reaction. The rate constant k_{act} for the formation of such a complex is given by

$$k_{\mathrm{act}} = \frac{kT}{h}K^{\ddagger}$$

where k is Boltzmann's constant, T is the absolute temperature, h is Planck's constant, and $K^{\ddagger}$ is the equilibrium constant for the reaction that forms the activated complex.

The above equation can be rewritten in logarithmic form as

$$\ln k_{\mathrm{act}} = \ln k + \ln T - \ln h + \ln K^{\ddagger}$$

To obtain the variation of $\ln k_{act}$ with temperature T, differentiate to give

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_{act}}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln T}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln h}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln K^{\ddagger}}{\mathrm{d}T}$$

Since k and h are constants, $\ln k$ and $\ln h$ will also be constants which differentiate to zero. The derivative

$$\frac{\mathrm{d}\ln T}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{T}$$

which gives

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_{act}}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{T} + \frac{\mathrm{d}\ln K^{\ddagger}}{\mathrm{d}T}$$

Questions

1. Differentiate the following expressions with respect to x:
   (a) $\ln 3x$
   (b) e^{-5x}
   (c) $\sin(4x - 7)$
   (d) $\log 7x - \cos 2x$
   (e) $e^{-x} + \sin(3x + 2) + \ln 9x$

2. The Debye–Hückel limiting law gives the mean activity coefficient $\gamma_{\pm}$ for a pair of ions with charges z_+ and z_- as

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I}$$

   where A is a constant, and I is the ionic strength/mol dm^{-3}. Obtain an expression for

$$\frac{\mathrm{d}\log \gamma_{\pm}}{\mathrm{d}I}$$

3. Bragg's law relates the diffraction angle θ in a crystal with planes a distance d apart to the wavelength λ and a constant n defined by:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

   Obtain an expression for $\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\theta}$.

4. The rate constant k for a reaction is related to the absolute temperature T by the equation

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

   where A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy, and R is the gas constant. Obtain an expression for $\frac{\mathrm{d}lnk}{\mathrm{d}T}$.

5. For a first-order reaction the concentration c varies with time t according to the equation $c = c_0e^{-kt}$, where c_0 is the initial concentration, and k is the rate constant. Obtain an expression for $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$ in terms of k and c.

35. Differentiating Combinations of Functions

Problems in chemistry sometimes require the differentiation of functions which are more complicated than those discussed so far. In the previous chapter it was seen how to differentiate a function multiplied by a constant, and sums and differences of simple functions. For completeness, these rules are formalised here, before products and quotients of functions are considered.

Differentiating a function multiplied by a constant

If the function $f(x)$ is multiplied by a constant a to form the product $af(x)$, its derivative is given by

$$\frac{d}{dx}(af(x)) = a\,\frac{df(x)}{dx}$$

So, for example

$$\frac{d}{dx}(4\ln x) = 4\frac{d\ln x}{dx} = 4 \times \frac{1}{x} = \frac{4}{x}$$

and

$$\frac{d}{dx}(6\cos 2x) = 6\,\frac{d}{dx}(\cos 2x) = 6 \times (-2\sin 2x) = -12\sin 2x$$

Differentiating sums and differences of functions

As seen previously, sums and differences of functions are differentiated term by term. Thus to differentiate the sum $f(x) + g(x)$, we have

$$\frac{d}{dx}(f(x) + g(x)) = \frac{df(x)}{dx} + \frac{dg(x)}{dx}$$

Similarly, to differentiate the difference of these functions $f(x) - g(x)$, we have

$$\frac{d}{dx}(f(x) - g(x)) = \frac{df(x)}{dx} - \frac{dg(x)}{dx}$$

For example,

$$\frac{d}{dx}(x^3 + \sin 8x) = \frac{d}{dx}(x^3) + \frac{d}{dx}(\sin 8x) = 3x^2 + 8\cos 8x$$

and

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx}(\sin 3x - \cos 4x) &= \frac{d}{dx}(\sin 3x) - \frac{d}{dx}(\cos 4x)\\ &= 3\cos 3x - (-4\sin 4x)\\ &= 3\cos 3x + 4\sin 4x\end{aligned}$$

Differentiating the product of two functions

For the product $f(x)g(x)$, the rule for differentiating is:

$$\frac{d}{dx}(f(x)\,g(x)) = g(x)\,\frac{df(x)}{dx} + f(x)\,\frac{dg(x)}{dx}$$

This is best remembered in words as 'differentiate first, multiply by second, plus differentiate second, multiply by first'. For example,

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(x^2 \ln x) &= \ln x \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(x^2) + x^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(\ln x) \\ &= \ln x \times 2x + x^2 \times \frac{1}{x} \\ &= 2x \ln x + \frac{x^2}{x} \\ &= 2x \ln x + x\end{aligned}$$

A second example is

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(\sin 2x \cos 2x) &= \cos 2x \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(\sin 2x) + \sin 2x \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(\cos 2x) \\ &= \cos 2x \times 2\cos 2x + \sin 2x \times (-2\sin 2x) \\ &= 2\cos^2 2x - 2\sin^2 2x\end{aligned}$$

Differentiating the quotient of two functions

If $f(x)$ is divided by $g(x)$, the rule for differentiating the quotient is:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right) = \frac{g(x)\,\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} - f(x)\,\frac{\mathrm{d}g(x)}{\mathrm{d}x}}{[g(x)]^2}$$

In words this can be remembered as 'differentiate top, multiply by bottom, minus differentiate bottom multiplied by top, divide by bottom squared'. For example,

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}\left(\frac{x^2}{\ln x}\right) &= \frac{\ln x \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(x^2) - x^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}(\ln x)}{(\ln x)^2} \\ &= \frac{\ln x \times 2x - x^2 \times \frac{1}{x}}{(\ln x)^2} \\ &= \frac{2x \ln x - \frac{x^2}{x}}{(\ln x)^2} \\ &= \frac{2x \ln x - x}{(\ln x)^2}\end{aligned}$$

There are various ways in which this answer could be expressed, none of them particularly elegant. Fortunately there are few occasions in chemistry when differentiating a quotient is required.

Variation of enthalpy with temperature

The enthalpy change ΔH for a reaction is a quantity that chemists use routinely. However, it is based on a precise definition of enthalpy H, which can be measured at the beginning and end of a reaction. This definition is:

$$H = U + pV$$

where U is the internal energy of the system, p is the pressure, and V is the volume. The temperature variation of the enthalpy is then given by

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(U + pV) = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(pV)$$

In order to differentiate pV with respect to T, the rule for differentiating a product can be used, which gives

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(pV) = V\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

so that

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + V\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

Techniques such as this are frequently used to generate relationships in thermodynamics.

Gibbs–Helmholtz equation

The Gibbs–Helmholtz equation equation gives us the variation of the change in Gibbs free energy, ΔG, with temperature T. An important part of its derivation requires the differentiation of the quantity $\Delta G/T$. It is important to realise that ΔG does depend upon T, so that this is an example of differentiating a quotient. If ΔG did not vary with temperature, then the task would be simpler i.e. differentiating a constant divided by a variable. It may also seem strange to be differentiating a quantity involving the Δ symbol, but in this case ΔG is simply a function of T.

To differentiate $\Delta G/T$, apply the rule for differentiating a quotient to give

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) &= \frac{T\,\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T} - \Delta G\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(T)}{T^2} \\ &= \frac{T\,\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T} - \Delta G \times 1}{T^2} \\ &= \frac{T\,\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T}}{T^2} - \frac{\Delta G}{T^2} \\ &= \frac{T}{T^2}\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T} - \frac{\Delta G}{T^2} \\ &= \frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T} - \frac{\Delta G}{T^2}\end{aligned}$$

There are a few other steps involved in the derivation of the final Gibbs–Helmholtz equation, but this is probably the trickiest.

Questions

1. Differentiate the following functions with respect to x:
   (a) $4x^5$
   (b) $x^3 - x^2 + x - 9$
   (c) $3\ln x - 4\sin 2x$
   (d) $6x - e^{-3x} + \ln 5x$
   (e) $5/x^3 - 2x + \ln 8x$

2. Differentiate the following functions with respect to x:
   (a) $x \ln x$
   (b) $x^2\mathrm{e}^{-2x}$
   (c) $3x \sin 2x$
   (d) $4xe^x + x$
   (e) $7x^2 \cos 4x + xe^x$

3. Differentiate the following functions with respect to x:
   (a) $x/\ln x$
   (b) $\sin x/x^2$
   (c) $e^x/\ln 2x$
   (d) $\sin x/\cos 3x$
   (e) $x \ln x/\sin x$

4. Ostwald's dilution law gives the relationship between the equilibrium constant K for a dissociation reaction and the molar conductivity Λ of the resulting solution of concentration c, which is

$$K = \frac{c\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)}$$

   where Λ_0 is the molar conductivity at infinite dilution. Differentiate K with respect to the quantity Λ/Λ_0.

5. In the statistical mechanical treatment of the Boltzmann distribution law the derivative

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_i}(n_i \ln n_i - n_i)$$

   occurs. Determine an expression for this derivative.

36. Higher-Order Differentiation

In the previous chapters it has been shown that differentiating a function gives us a second function in the same variables. It follows that differentiating this second function should be possible, and the process repeated a number of times in certain cases.

Consider the polynomial function

$$f(x) = 2x^3 - 4x^2 + 3x + 1$$

Differentiating this gives

$$\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = 6x^2 - 8x + 3$$

using the standard rule for differentiating polynomial expressions. Differentiating this again gives

$$12x - 8$$

which is called the second derivative of $f(x)$, written as $\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2}$ and called 'D 2 $f(x)$ by D X squared'.

The relationship between $\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}$ and $\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2}$ can be expressed as

$$\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}\right)$$

Differentiating the expression a third time gives $\frac{\mathrm{d}^3 f(x)}{\mathrm{d}x^3}$, and so on.

Suppose that

$$f(x) = \ln 3x$$

This differentiates to give

$$\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\ln 3x) = \frac{1}{x}$$

which can also be written as x^{-1}. Consequently

$$\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^{-1}) = -1 \times x^{-2} = -\frac{1}{x^2}$$

If $f(x) = 3\mathrm{e}^{2x}$, the derivative is

$$\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = 6e^{2x} \quad \text{and so} \quad \frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2} = 12e^{2x}$$

Particle in a one-dimensional box

The wavefunction Ψ for the particle within a one-dimensional box of length a can be found by solving the Schrödinger equation:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} = E\Psi$$

where m is the mass of the particle, E is its energy, and h is Planck's constant. The particle is constrained to move only in the x direction.

The second-order derivative, $\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}$, can be isolated by multiplying both sides of the equation by $-8\pi^2 m/h^2$ to give

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\Psi$$

The wavefunction for such a system is usually obtained by making an intelligent guess of the form of function required for Ψ and substituting into this equation to obtain the value of any unknown constants, along with using any boundary condition information.

A suitable wavefunction is of the form

$$\Psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

where n can take the values 1, 2, 3, ... It is important to realise that n, π and a are constants so that

$$\frac{d\Psi}{dx} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{n\pi}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

and

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \times \left[-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right] = -\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

Substituting this into the Schrödinger equation above now gives

$$-\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = -\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

The terms belonging to the definition of Ψ

$$\Psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

cancel on either side of the expression to give

$$\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \quad \text{or} \quad \frac{n^2\pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

Cancelling π^2 on each side gives

$$\frac{n^2}{a^2} = \frac{8mE}{h^2}$$

and finally multiplying each side by $h^2/8m$ gives the energy levels of the particle as

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

Quantum mechanics of the hydrogen atom

Chapter 28 referred to the need to solve an equation in the variable θ for the hydrogen atom. Part of this solution includes Legendre polynomials of degree l, which are defined as

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l}(z^2 - 1)^l$$

Considering $P_2(z)$, means $l = 2$, so that

$$l! = 2 \times 1 = 2 \qquad 2^l = 2^2 = 4 \qquad \frac{d^l}{dz^l} = \frac{d^2}{dz^2}$$

and

$$(z^2 - 1)^2 = (z^2 - 1)(z^2 - 1) = z^4 - 2z^2 + 1$$

This gives

$$\frac{d}{dz}(z^4 - 2z^2 + 1) = 4z^3 - 4z \qquad \text{and} \qquad \frac{d^2}{dz^2}(z^4 - 2z^2 + 1) = 12z^2 - 4$$

Combining these together now gives

$$\begin{aligned} P_2(z) &= \frac{1}{4 \times 2}(12z^2 - 4) \\ &= \frac{1}{8}(12z^2 - 4) \\ &= \frac{12}{8}z^2 - \frac{4}{8} \\ &= \frac{3}{2}z^2 - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Questions

1. Determine $d^2f(x)/dx^2$ when:
   (a) $f(x) = 4x^3 - 3x^2 + x - 5$
   (b) $f(x) = 6x^4 - 3x^2$
   (c) $f(x) = 9x^2 + 3x - 1$

2. Determine $d^2g(y)/dy^2$ when:
   (a) $g(y) = \ln 4y$
   (b) $g(y) = 2e^{-4y}$
   (c) $g(y) = \ln 3y + e^{2y}$

3. Determine $d^2h(z)/dz^2$ when:
   (a) $h(z) = \sin 3z$
   (b) $h(z) = \cos(4z + 1)$
   (c) $h(z) = \sin 2z + \cos 2z$

4. The wavefunction for the 1s orbital of the hydrogen atom is given by

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

   where a_0 is the Bohr radius, and r is the distance of the electron from the nucleus. Obtain an expression for $\frac{d^2\Psi_{1s}}{dr^2}$.

5. The volume V of a solution can be expressed in terms of the amount n of salt present in 1kg of water by the equation

$$V = a + bn + cn^{3/2} + en^2$$

   Determine the value of $\frac{d^2V}{dn^2}$, when $n = 0.25$ mol for sodium chloride for which $a = 1002.96\ \text{cm}^3$, $b = 16.6253\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$, $c = 1.7738\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-3/2}$ and $e = 0.1194\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-2}$.

37. Stationary Points

So far it has been shown that the derivative gives the gradient of the tangent to a specified curve at any point. At the turning or stationary points, also known as maxima and minima, the gradient of the tangent will be zero. Consequently, if the points at which the derivative is zero can be determined, the turning points of the curve will be known.

For example, if

$$f(x) = 3x^2 - 9x + 2$$

the derivative is

$$\frac{df(x)}{dx} = 6x - 9$$

Setting

$$\frac{df(x)}{dx} = 0$$

gives

$$6x - 9 = 0$$

Adding 9 to both sides gives the equation

$$6x = 9$$

and dividing by 6

$$x = \frac{9}{6} = \frac{3}{2}$$

Determining the nature of the stationary point

Determining the nature of the stationary point is done by looking at the value of $\frac{d^2 f(x)}{dx^2}$; if it is negative the stationary point is a maximum whereas if it is positive the stationary point is a minimum. If the second derivative is zero the stationary point may be a maximum, a minumum, or a point of inflexion as shown in Fig. 37.1. Its nature in this case can only be determined by considering the sign of the gradient each side of the stationary point.

In the example above, the second derivative is

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{d}{dx}(6x - 9) = 6$$

Since this is positive, the stationary point at $x = 3/2$ is a miniumum.

Consider now the function

$$f(x) = 2x^3 - 3x + 3$$

Differentiating gives

$$\frac{df(x)}{dx} = 6x^2 - 3$$

Setting this to zero gives

$$6x^2 - 3 = 0$$

Removing the common factor 3 allows this to be rewritten using brackets as

$$3(2x^2 - 1) = 0$$

Consequently

$$2x^2 = 1 \qquad \text{so that} \qquad x^2 = \frac{1}{2}$$

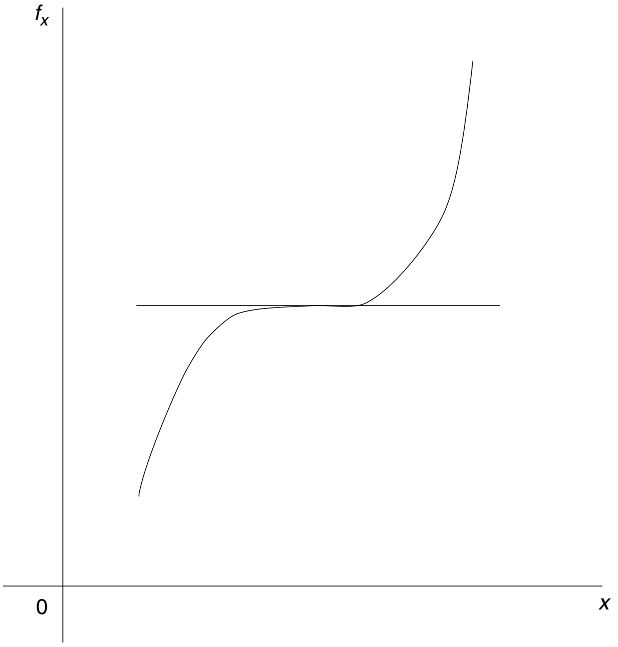


Figure 37.1 A point of inflection

It is important to realise that this has two solutions,

$$x = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{and} \quad x = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Calculating the second derivative gives

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = 12x$$

Consequently, when $x = -\frac{1}{\sqrt{2}}$,

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = 12 \times (-\frac{1}{\sqrt{2}}) = -\frac{12}{\sqrt{2}}$$

so this is a maximum.

When $x = \frac{1}{\sqrt{2}}$,

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = 12 \times \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{12}{\sqrt{2}}$$

so this is a minimum.

Note that it is not always necessary to obtain the final numerical value of $\frac{d^2 f(x)}{dx^2}$ in order to determine whether it is positive or negative.

A final example is that of

$$f(x) = x^3 - 4$$

The derivative is

$$\frac{df(x)}{dx} = 3x^2$$

This can only be zero when $x = 0$, which thus denotes the stationary point.

The second derivative is

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = 6x$$

This will clearly be zero when $x = 0$, so in this case we need to test further.

When $x = -1$,

$$\frac{df(x)}{dx} = 3 \times (-1)^2 = 3 \times 1 = 3$$

When $x = 1$,

$$\frac{df(x)}{dx} = 3 \times 1^2 = 3 \times 1 = 3$$

Since the gradient is positive both before and after the stationary point, this must be a point of inflection. The same would be true if the gradient was negative both before and after the stationary point.

The Lennard–Jones potential

This has been widely used to study the interactions between uncharged molecules, and gives the potential energy of interaction V in terms of the separation r:

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

In order to differentiate this, it is helpful to rewrite the expression as

$$V(r) = -Ar^{-6} + Br^{-12}$$

The derivative can now be determined as

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} &= -A(-6r^{-7}) + B(-12r^{-13})\\ &= 6Ar^{-7} - 12Br^{-13}\\ &= \frac{6A}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}}\end{aligned}$$

In order to determine the stationary points it is helpful to rewrite it with the common factor $1/r^7$ outside the brackets to give

$$\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{r^7}\left(6A - \frac{12B}{r^6}\right)$$

For this expression to be zero

$$6A - \frac{12B}{r^6} = 0$$

which rearranges to

$$6A = \frac{12B}{r^6}$$

Multiplying both sides by r^6 gives

$$6Ar^6 = 12B$$

and dividing by $6A$ leads to

$$r^6 = \frac{12B}{6A} = \frac{2B}{A}$$

Returning to the expression for $\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}$ and differentiating again gives

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2V(r)}{\mathrm{d}r^2} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(6Ar^{-7} - 12Br^{-13})\\ &= 6A(-7r^{-8}) - 12B(-13r^{-14})\\ &= -42Ar^{-8} + 156Br^{-14}\\ &= -\frac{42A}{r^8} + \frac{156B}{r^{14}}\\ &= \frac{1}{r^8}\left(\frac{156B}{r^6} - 42A\right)\end{aligned}$$

Substituting directly for r^6 gives

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2V(r)}{\mathrm{d}r^2} &= \frac{1}{r^8}\left(156B \times \frac{A}{2B} - 42A\right)\\ &= \frac{1}{r^8}(78A - 42A)\\ &= \frac{36A}{r^8}\end{aligned}$$

Since r and A are both positive $\frac{\mathrm{d}^2V(r)}{\mathrm{d}r^2}$ will also be positive, so this stationary point is a minimum.

The helium atom

The variation theorem can be used to provide a quantum mechanical determination of the energy $\bar{E}$ of the helium atom. This is expressed in terms of the effective nuclear charge Z' experienced by each of the electrons as

$$\bar{E} = [-2(Z')^2 + \frac{27}{4}Z']E_H$$

where E_H is the Hartree (Appendix 4). In order to find the value of Z' that minimises the energy, we need to set the derivative $\frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}Z'}$ equal to zero. This derivative is easily determined since the expression above is actually a simple polynomial.

$$\frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}Z'} = \left[-4Z' + \frac{27}{4}\right]E_H = 0$$

Since E_H is not zero it follows that the quantity in the bracket must be. Setting this equal to zero and rearranging gives

$$4Z' = \frac{27}{4}$$

and dividing both sides of the equation by 4

$$Z' = \frac{27}{16}$$

Returning to the expression for $\frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}Z'}$ and differentiating a second time gives

$$\frac{\mathrm{d}^2\bar{E}}{\mathrm{d}Z'^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Z}\left(-4Z' + \frac{27}{4}\right)E_H = -4E_H$$

Since E_H is negative, $\frac{\mathrm{d}^2\bar{E}}{\mathrm{d}Z'^2}$ is positive, and so $Z' = 27/16$ does correspond to the minimum value of $\bar{E}$.

Questions

1. For what value of x does the function $f(x) = 3x^2 - 6x + 7$ have a stationary point?
2. For what values of y does the function $g(y) = \ln 2y - 2y^2$ have a stationary point?
3. Identify the positions and nature of the stationary points of the function $f(x) = 4x^3 - 6x^2 + 1$.
4. Identify the positions of the stationary points of the function $f(x) = \sin(3x - 5)$ in the range $0 \leq x \leq 2\pi$.
5. The potential energy V between two ions a distance r apart can be described by the equation

$$V(r) = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^6}$$

   Obtain an expression for the position of the stationary point of this function. Show that this is a minimum.

6. The energy E for the 1 s orbital in the helium atom is given by the equation

$$E = \frac{e^2}{a_0}\left(Z^2 - \frac{27}{8}Z\right)$$

   where e is the electronic charge, a_0 the Bohr radius, and Z the effective nuclear charge seen by the electron. Calculate the minimum energy in terms of e and a_0.

38. Partial Differentiation

We have seen so far how to differentiate a function of a single variable. However, many functions in chemistry have two or more variables, and in these cases the rate of change with respect to each one still needs to be measured.

This is done by effectively fixing the value of each term. Consider, for example, the function

$$f(x, y) = 2x + 3y - 4xy$$

In order to find out how $f(x, y)$ varies with respect to x, y could be given a fixed value, say 4, and the resulting expression differentiated with respect to x

$$f(x, 4) = 2x + 3 \times 4 - 4x \times 4$$

or

$$f(x, 4) = 2x + 12 - 16x = 12 - 14x$$

This is effectively what is done when the partial derivative of $f(x, y)$ with respect to x is determined; the process is called partial differentiation. The partial derivative is denoted by

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y$$

The subscript outside the bracket denotes the variable which is kept constant. We do not give y a numerical value, but simply remember that it remains constant. It is sometimes helpful to rewrite the original expression with all the constant terms in brackets, so

$$f(x, y) = (2)x + (3y) - (4y)x$$

Then applying the standard rules of differentiation gives

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y = 2 - 4y$$

The derivative of $(3y)$ is zero in this case because y is being held constant. It is also possible to determine the partial derivative of $f(x, y)$ with respect to y. Rewriting the original expression as

$$f(x, y) = (2x) + (3)y - (4x)y$$

then

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x = 3 - 4x$$

This time the derivative of $(2x)$ is zero because x is being held constant.

A more challenging function would be $f(x, y) = 3x^2y + \ln(xy)$. With y held constant, this could be written as

$$f(x, y) = (3y)x^2 + \ln((y)x)$$

so that

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y = (3y)\,2x + \frac{1}{x} = 6xy + \frac{1}{x}$$

If x is held constant,

$$f(x, y) = (3x^2)y + \ln((x)y)$$

and so

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x = 3x^2 + \frac{1}{y}$$

The differential

Once we have expressions for the partial derivatives with respect to each variable in the function, it is possible to combine them to give the overall variation in the function. This is known as the differential, which would be written as d*f* for a function $f(x, y)$. The general expression for the differential is

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

which can be read as the change *df* in f produced by changes *dx* in x and *dy* in y. Note that $f(x, y)$ has been abbreviated to f for reasons of clarity. The subscripts x and y are also often omitted where the meaning of the symbols for the partial derivative are obvious.

In the example above the differential would be

$$\mathrm{d}f = \left(6xy + \frac{1}{x}\right)\mathrm{d}x + \left(3x^2 + \frac{1}{y}\right)\mathrm{d}y$$

When $x = 1$ and $y = 2$, this would become

$$\mathrm{d}f = \left(6 \times 1 \times 2 + \frac{1}{1}\right) \mathrm{d}x + \left(3 \times 1^2 + \frac{1}{2}\right) \mathrm{d}y = 13\mathrm{d}x + \frac{7}{2}\mathrm{d}y$$

This then allows us to predict the behaviour of $f(x, y)$ when there are small changes around $x = 1$ and $y = 2$.

Higher order partial derivatives

Once we have obtained, say, $\left(\frac{\partial f}{dx}\right)_y$ it is possible to differentiate it again as in the case of a full derivative. This second-order partial derivative is denoted as $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y$ although it is often written in abbreviated form as $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ if it is clear which variable or variables are kept constant. In the above example where

$$f(x, y) = 3x^2y + \ln(xy)$$

and

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y = 6xy + \frac{1}{x} \qquad \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x = 3x^2 + \frac{1}{y}$$

we have

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2}\right)_y &= \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(6xy + \frac{1}{x}\right)\right]_y \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(6xy + x^{-1}\right)\right]_y \\ &= 6y - x^{-2} \\ &= 6y - \frac{1}{x^2}\end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2}\right)_x &= \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(3x^2 + \frac{1}{y}\right)\right]_x \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(3x^2 + y^{-1}\right)\right]_x \\ &= -y^{-2} \\ &= -\frac{1}{y^2}\end{aligned}$$

However, it is also possible to determine two other second-order partial derivatives. The first of these would be denoted by $\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}$, where the partial derivative $\frac{\partial f}{\partial x}$ is further differentiated, but this time

with respect to the variable y. In the example above, this gives

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y\,\partial x} = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(6xy + \frac{1}{x}\right)\right] = 6x$$

The final partial derivative is $\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x\,\partial y}$, where the partial derivative $\frac{\partial f}{\partial y}$ is now differentiated with respect to x. In our example, this gives

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x\,\partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(3x^2 + \frac{1}{y}\right)\right]_y$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(3x^2 + y^{-1}\right)\right]_y = 6x$$

Notice that $\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}$. This relationship will be true for many of the functions we meet.

Euler's chain rule

If z is a function of x and y, the following relationship applies

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

As a very simple example of this consider

$$z(x,y) = 3xy$$

This can be rearranged to give

$$x = \frac{z}{3y} \quad \text{and} \quad y = \frac{z}{3x}$$

The necessary partial derivatives are thus

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{z}{3}(-y^{-2}) = -\frac{z}{3y^2}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{3x}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 3y$$

Furthermore, since $z = 3xy$, we can rewrite

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{3xy}{3y^2} = -\frac{x}{y}$$

Substituting into Euler's chain rule now gives

$$-\frac{x}{y} \times \frac{1}{3x} \times 3y = -\frac{3xy}{3xy} = -1$$

as required.

The van der Waals equation

The behaviour of a gas can be described in terms of its pressure p, volume V, and absolute temperature T, in terms of the van der Waals equation

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

where n is the amount of gas, and a and b are constants.

In order to obtain an expression for the differential dp of the pressure, both sides of this equation can be divided by $(V - nb)$ to give

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{nRT}{V - nb}$$

Subtracting $\frac{an^2}{V^2}$ from both sides then gives

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

The partial derivative with respect to T is straightforward to calculate since it only appears in the first term where it is multiplied by a series of constants. Thus

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

The partial derivative with respect to V is somewhat trickier. For the first term we use the rule for differentiating a quotient (Chapter 35) while for the second we write $1/V^2$ as V^{-2}. The partial derivative is thus

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= \frac{0 \times (V - nb) - 1 \times nRT}{(V - nb)^2} - an^2(-2V^{-3}) \\ &= -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}\end{aligned}$$

The overall differential dp can now be written as

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{nR}{V - nb}\right)\mathrm{d}T + \left(\frac{2an^2}{V^3} - \frac{nRT}{(V - nb)^2}\right)\mathrm{d}V$$

Travelling wave in a stretched string

This model is often used to introduce the behaviour of waves in a classical system, in advance of meeting quantum mechanical systems. The general differential equation of wave motion in one dimension is

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2}\left(\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}\right)$$

where y is the transverse displacement of the string, x is the distance along the string, u is a constant, and t is time. A possible trial function for y is

$$y = A \sin(ax + bt + c)$$

where A, a, b and c are constants. Calculating the first- and second-order partial derivatives with respect to both x and t gives

$$\begin{aligned}\frac{\partial y}{\partial x} &= Aa \cos(ax + bt + c) \\ \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} &= -Aa^2 \sin(ax + bt + c) \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= Ab \cos(ax + bt + c) \\ \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} &= -Ab^2 \sin(ax + bt + c)\end{aligned}$$

Substituting the two second-order partial derivatives into the equation for wave motion gives

$$-Aa^2 \sin(ax + bt + c) = \frac{1}{u^2}\left(-Ab^2 \sin(ax + bt + c)\right)$$

The term $-A \sin(ax + bt + c)$ can be cancelled to leave

$$a^2 = \frac{1}{u^2} \times b^2 = \frac{b^2}{u^2}$$

so that

$$u^2 = \frac{b^2}{a^2} \quad \text{and} \quad u = \pm\frac{b}{a}$$

Questions

1. The function $f(x, y)$ is defined by $f(x, y) = 5x^2y - 3xy - 4xy^2$. Obtain expressions for $\frac{\partial f}{\partial x}$ and $\frac{\partial f}{\partial y}$.

2. The function $g(x, y)$ is defined by

$$g(x, y) = x^2 + \ln\left(\frac{x}{y}\right)$$

   Obtain expressions for $\frac{\partial g}{\partial x}$ and $\frac{\partial g}{\partial y}$.

3. The function $h(r, s)$ is defined by $h(r, s) = e^{-r} + \sin(r + 2s)$. Obtain expressions for $\frac{\partial h}{\partial r}$ and $\frac{\partial h}{\partial s}$.

4. The ideal gas equation can be written in the form

$$p = \frac{nRT}{V}$$

   where p is the pressure, V is the volume, and T is the absolute temperature. The amount of gas is n and R is the ideal gas constant. Obtain expressions for $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ and the differential $\mathrm{d}p$.

5. The entropy of mixing ΔS of two gases can be found from the equation

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

   where x_1 and x_2 are the respective mole fractions, and R is the ideal gas constant. Obtain expressions for $\frac{\partial \Delta S}{\partial x_1}$, $\frac{\partial \Delta S}{\partial x_2}$ and the differential.

39. Integration

Integration is essentially the reverse process of differentiation. If we differentiate the function

$$f(x) = x^2 - 3$$

we obtain the derivative $2x$. Reversing this statement leads us to conclude that if we integrate the function

$$f(x) = 2x$$

we obtain $x^2 - 3$. This is called the integral of the function $2x$.

In fact, things are not quite as straightforward as this. Since the derivative of any constant is zero, functions such as

$$f(x) = x^2 - 7$$
$$f(x) = x^2 + 2$$
$$f(x) = x^2 + 10$$

could be differentiated and they would all have $2x$ as their derivative. In more general terms, if the symbol C is used to denote a constant then the derivative of the function

$$f(x) = x^2 + C$$

is $2x$ and the integral of $2x$ is $x^2 + C$. Representing the process using mathematical symbols gives

$$\int 2x \, \mathrm{d}x = x^2 + C$$

which gives 'the integral of $2x$ with respect to x'. The constant C is known as the constant of integration.

Definite integration

The fact that integrals produce an unknown constant C is not usually a problem. In chemistry we are usually concerned with finding what is known as the definite integral. One example of this based on the above result would be the determination of

$$\int_1^2 2x \, \mathrm{d}x$$

which would be called 'the definite integral of $2x$ with respect to x from $x = 1$ to $x = 2$'. The numbers on the integral sign are known as integration limits; the lower limit at the bottom and the upper limit at the top. To determine this we evaluate the value of the integral at the upper limit. This will be

$$x^2 + C = 2^2 + C = 4 + C$$

We then evaluate the integral at the lower limit as

$$x^2 + C = 1^2 + C = 1 + C$$

Then subtract the lower limit from the upper limit to give

$$(4 + C) - (1 + C) = 3$$

Note that the constant of integration C cancels and a numerical answer is obtained. This will always be the case.

This working would be set out more concisely as follows:

$$\int_1^2 2x\,\mathrm{d}x = \left[x^2\right]_1^2$$

$$= \left[2^2\right] - \left[1^2\right] = 4 - 1 = 3$$

Note the use of the square brackets and the fact that the constant of integration is conventionally omitted when dealing with limits.

Second-order kinetics

When analysing the kinetics of a second-order reaction, the integrals

$$\int_{c_0}^{c} \frac{1}{c^2}\,\mathrm{d}c \quad \text{and} \quad \int_0^t \mathrm{d}t$$

need to be determined. Notice that in both cases symbols are used as limits; this is a frequently used technique in order to obtain useful general expressions in which numerical values are substituted at a later stage. The limit c can be thought of as a particular value of the variable c in the expression being integrated; similarly limit t is a particular value of the variable t. The lower limit c_0 is the initial value of c when $t = 0$. Since

$$\int \frac{1}{x^2}\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{x} + C$$

the definite integral required is

$$\int_{c_0}^{c} \frac{1}{c^2}\,\mathrm{d}c = \left[-\frac{1}{c}\right]_{c_0}^{c}$$

$$= \left[-\frac{1}{c}\right] - \left[-\frac{1}{c_0}\right]$$

$$= \frac{1}{c_0} - \frac{1}{c}$$

Note the need to treat the negative signs carefully in this expression.

In order to determine $\int_0^t \mathrm{d}t$ we need to be aware that

$$\int \mathrm{d}x = x + C$$

Consequently

$$\int_0^t \mathrm{d}t = [t]_0^t = t - 0 = t$$

Once determined as above, the individual integrals can be combined to give the overall equation for second-order kinetics. This was met earlier, in part (b) of question 4 in Chapter 23.

Clausius–Clapeyron equation

The Clausius–Clapeyron equation gives the variation of the vapour pressure p of a liquid with absolute temperature T. To derive the relationship involves integration of the expression

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p}\,\mathrm{d}p$$

Since

$$\int \frac{1}{x}\mathrm{d}x = \ln x + C$$

this expression becomes

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p}\mathrm{d}p = [\ln p]_{p_1}^{p_2}$$

$$= \ln p_2 - \ln p_1$$

$$= \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

since $(\ln a - \ln b) = \ln(a/b)$, as shown in Chapter 19.

Integration of this type of function is common in chemistry.

Questions

1. Evaluate the integral $\int_1^4 x^3\,\mathrm{d}x$ if $\int x^3\,\mathrm{d}x = \frac{x^4}{4} + C$.

2. Evaluate the integral $\int_{-2}^{2} \frac{1}{x^2}\,\mathrm{d}x$ if $\int \frac{1}{x^2}\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{x} + C$.

3. Evaluate the integral $\int_0^{2\pi} \sin 2x\,\mathrm{d}x$ if $\int \sin 2x\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{2}\cos 2x + C$.

4. An equation to relate concentration c to time t for a reaction obeying zero-order kinetics can be obtained by evaluating

$$\int_{c_0}^{c} \mathrm{d}c = -k\int_0^t \mathrm{d}t$$

where c_0 is the initial concentration. Integrate this expression using the fact that $\int \mathrm{d}x = x + C$.

5. An expression for the barometric pressure p at height z can be obtained from

$$\int_{p_0}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{mg}{RT}\int_0^z \mathrm{d}z$$

where p_0 is the pressure at the base, m is the mass of fluid, g is the acceleration due to gravity, R is the gas constant, and T is the absolute temperature. Integrate this expression using the relationships

$$\int \frac{1}{x}\,\mathrm{d}x = \ln x + C \quad \text{and} \quad \int \mathrm{d}x = x + C$$

40. Integration of Functions

This chapter considers the mechanics of how the common functions are integrated, giving the rules for each and some examples.

Polynomials

$$\int x^n \mathrm{d}x = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$$

In words, to integrate an expression of the form x^n, increase the power by one and divide by the new power. For example,

$$\int x^3 \,\mathrm{d}x = \frac{x^{3+1}}{3+1} + C = \frac{x^4}{4} + C$$

$$\int x^{-2} \,\mathrm{d}x = \frac{x^{-2+1}}{-2+1} + C = \frac{x^{-1}}{-1} + C = -\frac{1}{x} + C$$

Note that this rule doesn't work if $n = -1$ since we would then be dividing by zero. This case is dealt with below.

If the expression to be integrated is multiplied by a constant, the resulting integral is multiplied by the same constant. For example,

$$\begin{aligned}\int 3x^5 \,\mathrm{d}x &= 3\int x^5 \,\mathrm{d}x \\ &= 3\left(\frac{x^{5+1}}{5+1} + C\right) \\ &= 3\left(\frac{x^6}{6} + C\right) \\ &= \frac{3x^6}{6} + 3C \\ &= \frac{x^6}{2} + C'\end{aligned}$$

where $C' = 3C$. Note that in practice the constant C would simply be added at the end after working through other aspects of the integration.

A constant on its own can also be integrated in this way. Since any number raised to the power zero is 1, then

$$a = a \times 1 = ax^0$$

Applying the rule then gives

$$\int a \,\mathrm{d}x = \int ax^0 \,\mathrm{d}x = a\int x^0 \,\mathrm{d}x = a\left(\frac{x^{0+1}}{1+1}\right) + C = ax^1 + C = ax + C$$

For example,

$$\int \mathrm{d}x = x + C$$

$$\int 4 \,\mathrm{d}x = 4\int \mathrm{d}x = 4x + C$$

With a sum or difference of terms, simply integrate term by term. For example,

$$\int (5x^3 - 3x + 4) \,\mathrm{d}x = \frac{5x^4}{4} - \frac{3x^2}{2} + 4x + C$$

The reciprocal

As we saw above, an exception to the previous rule is the reciprocal, i.e. when $n = -1$. In this case

$$\int x^{-1}\,\mathrm{d}x = \int \frac{1}{x}\,\mathrm{d}x = \ln x + C$$

As an example

$$\int \frac{1}{2x}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\int \frac{1}{x}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\ln x + C$$

The exponential function

The rule for integrating an exponential function is

$$\int e^{ax}\,\mathrm{d}x = \frac{e^{ax}}{a} + C$$

For example,

$$\int 3e^{-4x}\,\mathrm{d}x = 3\int e^{-4x}\,\mathrm{d}x = 3\left(\frac{e^{-4x}}{-4}\right) + C = -\frac{3}{4}e^{-4x} + C$$

Using the rules of indices this could also be written as

$$-\frac{3}{4e^{4x}} + C$$

Trigonometric functions

The rules for integrating the sine and cosine functions are

$$\int \cos ax\,\mathrm{d}x = \frac{1}{a}\sin ax + C$$

$$\int \sin ax\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{a}\cos ax + C$$

Note the negative sign which appears in the second of these. Examples are

$$\int 3\cos 2x\,\mathrm{d}x = 3\int \cos 2x\,\mathrm{d}x = 3 \times \frac{1}{2}\sin 2x + C = \frac{3}{2}\sin 2x + C$$

$$\int 2\sin 5x\,\mathrm{d}x = 2\int \sin 5x\,\mathrm{d}x = 2 \times \left(-\frac{1}{5}\right)\cos 5x + C = -\frac{2}{5}\cos 5x + C$$

First order kinetics

The following equation needs to be solved in order to give the integrated rate equation for a first-order reaction:

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc$$

where t is the time, c is the concentration, and k is the rate constant. This equation can be rearranged to group the two variables c and t on either side by multiplying by $-dt$ and dividing by c to give

$$\frac{\mathrm{d}c}{c} = -k\,\mathrm{d}t$$

This can be integrated once the appropriate limits have been chosen. If we wish to find the concentration c after time t, these should be our upper limits. If c_0 is the initial concentration then this is the lower limit when $t = 0$. Integrating both sides of this equation within these limits now gives

$$\int_{c_0}^{c} \frac{\mathrm{d}c}{c} = -k\int_{0}^{t} \mathrm{d}t$$

Since $\int \frac{1}{x}\,dx = \ln x + C$ and $\int dx = x$,

$$[\ln c]_{c_0}^{c} = -k\,[t]_0^t$$

as in question 4 in Chapter 39. Putting in these limits gives

$$\ln c - \ln c_0 = -k(t-0)$$

so that

$$\ln c - \ln c_0 = -kt$$

Alternatively, using the rules for combining logarithms from Chapter 19, this could be written as

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

Normalising a wavefunction

A possible wavefunction Ψ for the first excited state in the particle in a box model, which we have met on several previous occasions, is

$$\Psi = x(2x-a)(x-a)$$

where a is the length of the box in the x-direction. The probability of finding the particle is given by integrating the product $\Psi^*\Psi$; in this case since Ψ is real (see Chapter 31), Ψ^2 needs to be integrated. If the limits of integration coincide with the boundaries of the box, then the probability of finding the particle must be 1. Consequently

$$\int_0^a \Psi^*\Psi\,dx = 1$$

For the wavefunction given in this case, the brackets can be multiplied to give

$$\Psi = 2x^3 - 3ax^2 + a^2x$$

This can then be squared with a little work. Multiplying $(2x^3 - 3ax^2 + a^2x)$ by $(2x^3 - 3ax^2 + a^2x)$ and collecting like terms gives

$$\Psi^2 = 4x^6 - 12ax^5 + 13a^2x^4 - 6a^3x^3 + a^4x^2$$

Consequently

$$\begin{aligned}
\int_0^a \Psi^*\Psi\,dx &= \int_0^a \left(4x^6 - 12ax^5 + 13a^2x^4 - 6a^3x^3 + a^4x^2\right) dx \\
&= \left[\frac{4x^7}{7} - \frac{12ax^6}{6} + \frac{13a^2x^5}{5} - \frac{6a^3x^4}{4} + \frac{a^4x^3}{3}\right]_0^a \\
&= \left[\frac{4a^7}{7} - \frac{12aa^6}{6} + \frac{13a^2a^5}{5} - \frac{6a^3a^4}{4} + \frac{a^4a^3}{3}\right] - [0] \\
&= \left[\frac{4a^7}{7} - \frac{12a^7}{6} + \frac{13a^7}{5} - \frac{6a^7}{4} + \frac{a^7}{3}\right]
\end{aligned}$$

A little experimentation shows that all of these terms can be expressed in terms of fractions of 210, so that

$$\begin{aligned}
\int \Psi^*\Psi\,dx &= \frac{(120 - 420 + 546 - 315 + 70)\,a^7}{210} \\
&= \frac{a^7}{210}
\end{aligned}$$

In order to normalise the wavefunction, it needs to be multiplied by $\sqrt{\left(\frac{210}{a^7}\right)}$, in order to ensure that $\int_0^a \Psi^2 dx = 1$. This is the normalisation constant.

Questions

1. Evaluate the following integrals:
   (a) $\int x^9 \, dx$
   (b) $\int 3x^{-6} \, dx$
   (c) $\int \frac{2}{3x} \, dx$
   (d) $\int 2e^{-5x} \, dx$
   (e) $\int \cos 3x \, dx$

2. Evaluate the following:
   (a) $\int_{0}^{6} (5x^3 - 2x^2 + x + 6) \, dx$
   (b) $\int_{-1}^{3} (x^2 - 2x + 1) \, dx$
   (c) $\int_{-4}^{0} (3x^4 - 4x^2 - 7) \, dx$

3. Evaluate the following:
   (a) $\int_{1}^{5} \frac{1}{2x} \, dx$
   (b) $\int_{0}^{1} e^{3x} \, dx$
   (c) $\int_{0}^{\pi} \sin 4x \, dx$

4. The enthalpy change ΔH associated with a change of temperature from T_1 to T_2 can be found from the equation

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

   The heat capacity C_p can be expressed in the form

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

   For nitrogen gas, $a = 28.58$ J K^{-1} mol^{-1}, $b = 3.76 \times 10^{-3}$ J K^{-2} mol^{-1}, and $c = -5.0 \times 10^4$ J K mol^{-1}. Calculate ΔH when the temperature rises from 298 K to 318 K.

5. The variation of equilibrium constant K with temperature T can be found from the equation

$$\int_{K_1}^{K_2} \frac{dK}{K} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

   Integrate this expression to give K_1 and K_2 in terms of T_1 and T_2. $\Delta H^{\ominus}$ is the standard enthalpy change and R is the gas constant.

41. Integration Techniques

There are specific rules for differentiating specified combinations of functions (see Chapter 35), but this is not the case for integration, which is generally a less straightforward process. In this chapter three techniques will be considered that are used for integrating more complicated functions in chemistry; in general it isn't necessary to decide which method to use as this is well established.

Integration by parts

The rule for differentiating a product of two functions was met in Chapter 35. If the functions are u and v then

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(uv) = v\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} + u\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$$

This can be rearranged by subtracting $v\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}$ from both sides to give

$$u\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(uv) - v\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}$$

Integrating this expression with respect to x term by term now gives

$$\int u\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x = \int \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(uv)\,\mathrm{d}x - \int v\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x$$

Since integrating the derivative of a function must give back the original function,

$$\int u\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x = uv - \int v\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x$$

which is the equation for integration by parts.

Suppose we wish to determine the integral

$$\int x\cos x\,\mathrm{d}x$$

We need to compare this with $\int u\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x$, bearing in mind that we will need to differentiate u and integrate $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$. In this case we therefore set $u = x$ and $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \cos x$, as integrating the latter does not give us a more complicated function to deal with. If $u = x$ it follows that $\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} = 1$, and if $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \cos x$, it follows that $v = \sin x$. Note that the constant of integration can be included at the end of the problem if required.

Substituting values into the general equation above gives

$$\begin{aligned}\int x\cos x\,\mathrm{d}x &= x\sin x - \int \sin x \times 1\,\mathrm{d}x\\ &= x\sin x - \int \sin x\,\mathrm{d}x\\ &= x\sin x + \cos x + C\end{aligned}$$

This result can be verified by differentiation. In the case of a definite integral we would now substitute the values of x for the upper and lower limits and take the difference.

Integration by substitution

Suppose we wish to calculate $\int_1^2 (2x+3)^5\mathrm{d}x$. This can be done by making an appropriate substitution, in this case $u = 2x + 3$. Differentiating this gives $\mathrm{d}u/\mathrm{d}x = 2$, so that $\mathrm{d}x = \mathrm{d}u/2$. Note also that when $x = 1$, $u = 2 \times 1 + 3 = 5$, and when $x = 2$, $u = 2 \times 2 + 3 = 7$.

Now substituting into the original expression gives

$$\int_5^7 u^5 \frac{\mathrm{d}u}{2} = \frac{1}{2}\int_5^7 u^5 \mathrm{d}u$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{u^6}{6}\right]_5^7 = \frac{1}{12}\left[7^6 - 5^6\right]$$

$$= \frac{1}{12}[117\,649 - 15\,625] = \frac{102\,024}{12}$$

$$= 8502$$

Note that the expression to be integrated must be fully rewritten in terms of the new variables including the final dx, and that the limits of the integration must also correspond to the new variable.

Partial fractions

Although not actually an integration technique, certain expressions can be rewritten in terms of partial fractions to make integration possible. Suppose we have the expression

$$\frac{3}{(x+1)(x-2)}$$

This can be written as

$$\frac{A}{x+1} + \frac{B}{x-2}$$

where A and B are constants to be determined. Comparing the two expressions gives

$$\frac{3}{(x+1)(x-2)} = \frac{A(x-2) + B(x+1)}{(x+1)(x-2)}$$

where the lower part of each fraction is the same, and the terms on the top and the bottom cancel in the second version to give the previous result. Equating the top of these fractions gives

$$3 = A(x-2) + B(x+1)$$

Setting $x = 2$, then

$$3 = A(2-2) + B(2+1) \quad \text{or} \quad 3 = 3B$$

so that $B = 1$.
Setting $x = -1$ gives

$$3 = A(-1-2) + B(-1+1) \quad \text{or} \quad 3 = -3A$$

and $A = -1$.
Consequently

$$\frac{3}{(x+1)(x-2)} = \frac{-1}{(x+1)} + \frac{1}{(x-2)}$$

This is an easier expression to integrate than the original one.

Calculating an expectation value

As seen previously, the wavefunction Ψ for a particle constrained within a box of length a is given by

$$\Psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

It can be shown that the expectation value $<x>$ for the position of the particle is given by

$$< x > = \frac{2}{a}\int_0^a \frac{x}{2}\left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right]\mathrm{d}x$$

This expands to give

$$< x > = \frac{1}{a}\int_0^a x\,\mathrm{d}x - \frac{1}{a}\int_0^a x\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x$$

The first integral is evaluated easily as

$$\begin{aligned}\frac{1}{a}\int_0^a x\,\mathrm{d}x &= \frac{1}{a}\left[\frac{x^2}{2}\right]_0^a \\ &= \frac{1}{2a}\left[a^2 - 0^2\right] = \frac{a^2}{2a} = \frac{a}{2}\end{aligned}$$

The second can be evaluated using integration by parts. In the equation

$$\int u\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x = uv - \int v\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x$$

set $u = x$ and $\mathrm{d}v/\mathrm{d}x = \cos\ (2n\pi x/a)$ so that $\mathrm{d}u/\mathrm{d}x = 1$ and

$$v = \frac{a}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)$$

Then

$$\begin{aligned}\int_0^a x\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x &= \left[x\frac{a}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right]_0^a - \frac{a}{2n\pi}\int_0^a \sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right) \times 1\,\mathrm{d}x \\ &= \left[\frac{xa}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right) - \frac{a}{2n\pi}\left(-\frac{a}{2n\pi}\right)\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right]_0^a \\ &= \left[\frac{xa}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right) + \frac{a^2}{4n^2\pi^2}\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right]_0^a \\ &= \left[\frac{a^2}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi a}{a}\right) + \frac{a^2}{4n^2\pi^2}\cos\left(\frac{2n\pi a}{a}\right)\right] - \left[\frac{a^2}{4n^2\pi^2}\cos 0\right] \\ &= 0 + \frac{a^2}{4n^2\pi^2} \times 1 - \frac{a^2}{4n^2\pi^2} = 0\end{aligned}$$

since $\sin\ 2n\pi\ = 0$, $\cos\ 2n\pi\ = 1$ and $\cos\ 0 = 1$. Consequently only the first term of the integral contributes, and this was evaluated earlier as $a/2$. Consequently $<x> = a/2$.

Second-order kinetics

When the reactants react in other than a 1:1 ratio the analysis is less straightforward. Consider the reaction

$$aA + bB \rightarrow \text{products}$$

where a and b are stoichiometric coefficients. The rate for this reaction can be defined as

$$rate = -\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Writing the concentrations [A] and [B] in terms of the initial concentrations $[\mathrm{A}]_0$ and $[\mathrm{B}]_0$ and the amount of reactant x consumed, gives

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - ax \quad \text{and} \quad [\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 - bx$$

so that

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -a\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \quad \text{and} \quad \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = -b\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

and

$$\begin{aligned}rate &= -\frac{1}{a}\left(-a\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \\ rate &= -\frac{1}{b}\left(-b\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\end{aligned}$$

The rate equation can now be written as

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k([\mathrm{A}]_0 - ax)([\mathrm{B}]_0 - bx)$$

Dividing each side by the brackets and multiplying by dt gives

$$\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{([\mathrm{A}]_0 - ax)([\mathrm{B}]_0 - bx)} = k\int_0^t \mathrm{d}t$$

The left-hand side can be integrated if we rewrite it in terms of partial fractions. Setting

$$\begin{aligned}\frac{1}{([\mathrm{A}]_0 - ax)([\mathrm{B}]_0 - bx)} &= \frac{X}{([\mathrm{A}]_0 - ax)} + \frac{Y}{([\mathrm{B}]_0 - bx)} \\ &= \frac{X([\mathrm{B}]_0 - bx) + Y([\mathrm{A}]_0 - ax)}{([\mathrm{A}]_0 - ax)([\mathrm{B}]_0 - bx)}\end{aligned}$$

Equating the first and third fraction gives

$$1 = X([\mathrm{B}]_0 - bx) + Y([\mathrm{A}]_0 - ax)$$

Setting $x = [\mathrm{B}]_0/b$, then $1 = Y([\mathrm{A}]_0 - a\,[\mathrm{B}]_0/b)$ so that

$$\begin{aligned}Y &= \frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - \frac{a[\mathrm{B}]_0}{b}} \\ &= \frac{1}{\frac{b[\mathrm{A}]_0 - a[\mathrm{B}]_0}{b}} \\ &= \frac{b}{b[\mathrm{A}]_0 - a[\mathrm{B}]_0}\end{aligned}$$

Setting $x = [\mathrm{A}]_0/a$, then $1 = X([\mathrm{B}]_0 - bx)$ so that

$$\begin{aligned}X &= \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - \frac{b[\mathrm{A}]_0}{a}} \\ &= \frac{1}{\frac{a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0}{a}} \\ &= \frac{a}{a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0}\end{aligned}$$

The equation to be integrated now becomes

$$\frac{a}{(a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0)}\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{([\mathrm{A}]_0 - ax)} + \frac{b}{(b[\mathrm{A}]_0 - a[\mathrm{B}]_0)}\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{([\mathrm{B}]_0 - bx)} = k\int_0^t \mathrm{d}t$$

The necessary integrations on the left of this equation can be performed by using the substitution method. If we set $u = [\mathrm{A}]_0 - ax$, $\mathrm{d}u/\mathrm{d}x = -a$ so $\mathrm{d}x = -\mathrm{d}u/a$ and

$$\begin{aligned}\int \frac{\mathrm{d}x}{[\mathrm{A}]_0 - x} &= \int \frac{1}{u}\left(-\frac{\mathrm{d}u}{a}\right) \\ &= -\frac{1}{a}\int \frac{\mathrm{d}u}{u} \\ &= -\frac{1}{a}\ln u \\ &= -\frac{1}{a}\ln([\mathrm{A}]_0 - ax)\end{aligned}$$

Similarly

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{[\mathrm{B}]_0 - bx} = -\frac{1}{b}\ln([\mathrm{B}]_0 - bx)$$

Returning to our expression obtained using partial fractions and substituting the values of the above integrals gives

$$\frac{a}{(a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0)}\left[-\frac{1}{a}\ln([\mathrm{A}]_0 - ax)\right]_0^x + \frac{b}{(b[\mathrm{A}]_0 - a[\mathrm{B}]_0)}\left[-\frac{1}{b}\ln([\mathrm{B}]_0 - bx)\right]_0^x = k\,[t]_0^t$$

This can be simplified by cancelling terms top and bottom and inserting the limits to give

$$\frac{1}{(a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0)}\left[-\{\ln([\mathrm{A}]_0 - ax) - \ln[\mathrm{A}]_0\}\right] + \frac{1}{(b[\mathrm{A}]_0 - a[\mathrm{B}]_0)}\left[-\{\ln([\mathrm{B}]_0 - bx) - \ln[\mathrm{B}]_0\}\right]$$
$$= kt$$

Multiplying the second fraction top and bottom by -1 on the left-hand side and factorising gives

$$\frac{1}{a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0}\left\{\ln\frac{[\mathrm{B}]_0 - bx}{[\mathrm{B}]_0} - \ln\frac{[\mathrm{A}]_0 - ax}{[\mathrm{A}]_0}\right\} = kt$$

The variable x can now be eliminated from the expression by looking back at the original definitions so that

$$\frac{1}{a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0}\left\{\ln\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{B}]_0} - \ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\right\} = kt$$

Using the rules for combining logarithms from Chapter 19, we have

$$\frac{1}{a[\mathrm{B}]_0 - b[\mathrm{A}]_0}\ln\frac{[\mathrm{A}]_0[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]_0} = kt$$

Questions

1. Use integration by parts to evaluate:
   (a) $\int x\ \sin x\,\mathrm{d}x$
   (b) $\int xe^x\,\mathrm{d}x$
   (c) $\int x\ln x\,\mathrm{d}x$
   (d) $\int_1^3 xe^{3x}\,\mathrm{d}x$
   (e) $\int_0^{\pi/2} 3x\cos 2x\,\mathrm{d}x$

2. Evaluate the following by using an appropriate substitution:
   (a) $\int_{-1}^{4} (x-2)^6\,\mathrm{d}x$
   (b) $\int_{-\pi}^{\pi/2} \sin(4x+1)\,\mathrm{d}x$
   (c) $\int_0^2 3xe^{x^2}\,\mathrm{d}x$

3. Evaluate the following using partial fractions and appropriate substitutions:
   (a) $\int_5^7 \frac{3x}{(x+1)(x-4)}\,\mathrm{d}x$
   (b) $\int \frac{2}{x(x+1)}\,\mathrm{d}x$
   (c) $\int_5^{10} \frac{2x-3}{(x+5)(x-2)}\,\mathrm{d}x$

4. The total probability of finding an electron in the hydrogen atom is related to the integral

$$\int r^2 e^{-2r/a_o}\,\mathrm{d}r$$

   where r is the distance of the electron from the nucleus and a_0 is the Bohr radius. Determine this integral using integration by parts.

5. The rotational partition function q_r of a molecule is given by the equation

$$q_r = \int_0^{\infty} (2J + 1) \exp\left(\frac{-J(J+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right) \mathrm{d}J$$

where J is the rotational quantum number, h is Planck's constant, I is the moment of inertia, k is Boltzmann's constant, and T is the absolute temperature. Use the substitution $u = J(J+1)$ to obtain an expression for this integral.

SECTION

G

Appendices

Appendix 1

SI Prefixes

Multiplier	Name of SI prefix	Symbol
10^{-18}	atto	a
10^{-15}	femto	f
10^{-12}	pico	p
10^{-9}	nano	n
10^{-6}	micro	μ
10^{-3}	milli	m
10^{-2}	centi	c
10^{-1}	deci	d
10^{3}	kilo	k
10^{6}	mega	M
10^{9}	giga	G
10^{12}	tera	T

Appendix 2

SI Unit Conversions

SI unit	Conversion	Base unit
N		$kg\ m\ s^{-2}$
Pa	$N\ m^{-2}$	$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
J	N m	$kg\ m^{2}\ s^{-2}$
V	$J\ C^{-1}$	$kg\ m^{2}\ s^{-3}\ A^{-1}$
Hz		s^{-1}
T	$V\ S\ m^{-2}$	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}$

Appendix 3

Non-SI Units

Non-SI unit	SI equivalent
atm	101 325 Pa
bar	10^{5} Pa
eV	1.60×10^{-19} J
Å	10^{-10} m
cal	4.184 J

Appendix 4

Values of Physical Constants

Physical constant	Symbol	Value
Avogadro constant	L	6.022×10^{23} mol^{-1}
electronic charge	e	1.602×10^{-19} C
gas constant	R	8.314 J K^{-1} mol^{-1}
Boltzmann's constant	k	1.381×10^{-23} J K^{-1}
Planck's constant	h	6.626×10^{-34} J s
speed of light	c	2.998×10^{8} m s^{-1}
Faraday	F	9.649×10^{4} C mol^{-1}
permittivity of free space	ε_0	8.854×10^{-12} F m^{-1}
electron mass	m_e	9.109×10^{-31} kg
Rydberg constant	R	1.097×10^{7} m^{-1}
Hartree	E_H	-4.360×10^{-18} J
Bohr radius	a_0	5.292×10^{-11} m
acceleration due to gravity	g	9.807 m s^{-2}
pi	π	3.142

Appendix 5

Table of t -Values

	Confidence level			
Degrees of freedom	**90%**	**95%**	**97.5%**	**99%**
2	2.92	4.30	6.21	9.93
3	2.35	3.18	4.18	5.84
4	2.13	2.78	3.50	4.60
5	2.02	2.57	3.16	4.03
6	1.94	2.45	2.97	3.71
7	1.89	2.36	2.84	3.50
8	1.86	2.31	2.75	3.36
9	1.83	2.26	2.69	3.25
10	1.81	2.23	2.63	3.17
11	1.80	2.20	2.59	3.11
12	1.78	2.18	2.56	3.05
13	1.77	2.16	2.53	3.01
14	1.76	2.14	2.51	2.98
15	1.75	2.13	2.49	2.95
16	1.75	2.12	2.47	2.92
17	1.74	2.11	2.46	2.90
18	1.73	2.10	2.45	2.88
19	1.73	2.09	2.43	2.86
20	1.72	2.09	2.42	2.85
21	1.72	2.08	2.41	2.83
22	1.72	2.07	2.41	2.82
23	1.71	2.07	2.40	2.81
24	1.71	2.06	2.39	2.80
25	1.71	2.06	2.38	2.79

SECTION

H

Solutions to Problems

Chapter 1

1. a. $a^3 \times a^5 = a^{3+5} = a^8$
   b. $x^2 \times x^6 = x^{2+6} = x^8$
   c. $y^4 \times y^3 = y^{4+3} = y^7$
   d. $b^6/b^3 = b^{6-3} = b^3$
   e. $x^{10}/x^2 = x^{10-2} = x^8$

2. a. $(c^4)^3 = c^{4\times 3} = c^{12}$
   b. $z^0 = 1$
   c. $1/y^4 = y^{-4}$
   d. $x^5 \times x^{-5} = x^{5-5} = x^0 = 1$
   e. $x^{-2}/x^{-3} = x^{-2-(-3)} = x^{-2+3} = x^1 = x$

3. a. Order wrt $CH_3CHO = 3/2$, overall order $= 3/2$
   b. Order wrt $BrO_3^- = 1$, wrt $Br^- = 1$, wrt $H^+ = 2$, overall order $= 1 + 1 + 2 = 4$
   c. Order wrt NO = 2, wrt $Cl_2 = 1$, overall order $= 2 + 1 = 3$

4. $Rate = k[H_2O_2][H^+][Br^-] = k[H_2O_2][Br^-][Br^-] = k[H_2O_2][Br^-]^2$
   $= k[H_2O_2][H^+][H^+] = k[H_2O_2][H^+]^2$

5. Since $[H^+] = [HCO_3^-]$, $K_a = [H^+]^2/[H_2CO_3] = [HCO_3^-]^2/[H_2CO_3]$

Chapter 2

1. a. $F = 9.649 \times 10^4$ C mol^{-1} = 96 490 C mol^{-1}
   b. $R = 1.097 \times 10^7$ m^{-1} = 10 970 000 m^{-1}
   c. $\mu_0 = 12.57 \times 10^{-7}$ N A^{-2} = 0.000 001 257 N A^{-2}
   d. $a_0 = 5.292 \times 10^{-11}$ m = 0.000 000 000 052 92 m
   e. $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s = 0.000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 662 6 J s

2. a. $e = 0.1602 \times 10^{-18}$ C = 1.602×10^{-19} C
   b. $E_h = 4360 \times 10^{-22}$ J = 4.360×10^{-19} J
   c. $m_e = 0.009\,109 \times 10^{-28}$ kg = 9.109×10^{-31} kg
   d. $N_A = 602.2 \times 10^{21}$ mol^{-1} = 6.022×10^{23} mol^{-1}
   e. $R = 0.008\,314 \times 10^4$ J K^{-1} mol^{-1} = 8.314 J K^{-1} mol^{-1}

3. a. 9.4×10^{-5} bar = 0.000 094 bar
   b. 3.72×10^{-2} cm = 0.0372 cm
   c. 1.8×10^{-4} MHz = $1.8 \times 10^{-4} \times 10^3$ Hz = 1.8×10^{-1} Hz = 0.18 Hz
   d. 1.95×10^{-3} kJ mol^{-1} = 1.95 J mol^{-1}
   e. 7.19×10^4 s^{-1} = 71 900 s^{-1}

4. a. 0.0 417 nm = $0.0\,417 \times 10^{-9}$ m = 4.17×10^{-11} m
   b. 352 s = 3.52×10^2 s
   c. 2519 m s^{-1} = 2.519×10^3 m s^{-1}
   d. 0.076 kJ mol^{-1} = $7.6 \times 10^{-2} \times 10^3$ J mol^{-1} = 7.6×10 J mol^{-1}
   e. 579 eV = 5.79×10^2 eV

Chapter 3

1. a. 54.2 mg = 54.2×10^{-3}g = 5.42×10^{-2} g
   b. 1.47 aJ = 1.47×10^{-18} J
   c. 3.62 MW = 3.62×10^6 W
   d. 4.18 kJ mol^{-1} = 4.18×10^3 J mol^{-1}
   e. 589 nm = 589×10^{-9} m = 5.89×10^{-7} m

2. a. 3.0×10^8 m s^{-1} = 0.30×10^9 m s^{-1} = 0.30 Gm s^{-1} = 300 Mm s^{-1}
   b. 101 325 Pa = 101.325×10^3 Pa = 101.325 kPa
   c. 1.543×10^{-10} m = 0.1543×10^{-9} m = 0.1543 nm
   d. 1.68×10^2 kg m^{-3} = 1.68×10^5 g m^{-3} = 0.168×10^6 g m^{-3} = 0.168 Mg m^{-3}
   e. 7.216×10^{-4} mol dm^{-3} = 0.7216×10^{-3} mol dm^{-3} = 0.7216 mmol dm^{-3}

3. a. $1.082\ \text{g cm}^{-3} = 1.082\ (10^{-3}\ \text{kg})\ (10^{-2}\ \text{m})^{-3} = 1.082 \times 10^{-3}\ \text{kg} \times 10^{6}\ \text{m}^{-3} = 1.082 \times 10^{3}\ \text{kg m}^{-3}$
   b. $135\ \text{kPa} = 135 \times 10^{3}\ \text{N m}^{-2} = 135 \times 10^{3}\ \text{N}\ (10^{2}\ \text{cm})^{-2} = 135 \times 10^{3}\ \text{N} \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-2} = 135 \times 10^{-1}\ \text{N cm}^{-2} = 13.5\ \text{N cm}^{-2}$
   c. $5.03\ \text{mmol dm}^{-3} = 5.03 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ (10^{-1}\ \text{m})^{-3} = 5.03 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times 10^{3}\ \text{m}^{-3} = 5.03\ \text{mol m}^{-3}$
   d. $9.81\ \text{m s}^{-2} = 9.81\ (10^{2}\ \text{cm})\ (10^{3}\ \text{ms})^{-2} = 9.81 \times 10^{2}\ \text{cm} \times 10^{-6}\ \text{m s}^{-2} = 9.81 \times 10^{-4}\ \text{cm ms}^{-2}$
   e. $1.47\ \text{kJ mol}^{-1} = 1.47 \times 10^{3}\ \text{J}\ (10^{3}\ \text{mmol})^{-1} = 1.47 \times 10^{3}\ \text{J} \times 10^{-3}\ \text{mmol}^{-1} = 1.47\ \text{J mmol}^{-1}$

4. a. $4.28\ \text{Å} = 4.28 \times 10^{-10}\ \text{m} = 428 \times 10^{-12}\ \text{m} = 428\ \text{pm}$
   b. $54.71\ \text{kcal} = 54.71 \times 4.184\ \text{J} = 228.9\ \text{kJ}$
   c. $3.6\ \text{atm} = 3.6 \times 101.325\ \text{kPa} = 370\ \text{kPa}$
   d. $2.91E_h = 2.91 \times 4.360 \times 10^{-18}\ \text{J} = 1.27 \times 10^{-17}\ \text{J}$
   e. $3.21a_0 = 3.21 \times 5.292 \times 10^{-11}\ \text{m} = 1.70 \times 10^{-10}\ \text{m} = 0.170 \times 10^{-9}\ \text{m} = 0.170\ \text{nm}$

5. a. $5.62\ \text{g} \times 4.19\ \text{m s}^{-2} = 23.5\ \text{g m s}^{-2} = 23.5 \times 10^{-3}\ \text{kg m s}^{-2} = 2.35 \times 10^{-2}\ \text{kg m s}^{-2} = 2.35 \times 10^{-2}\ \text{N}$
   b. $4.31\ \text{kN}/10.46\ \text{m}^{2} = 0.412\ \text{kN m}^{-2} = 412\ \text{N m}^{-2} = 412\ \text{Pa}$
   c. $2.118 \times 10^{-3}\ \text{J}/3.119 \times 10^{-8}\ \text{C} = 6.791 \times 104\ \text{J C}^{-1} = 6.791 \times 10^{4}\ \text{V} = 67.91 \times 10^{3}\ \text{V} = 67.91\ \text{kV}$
   d. $6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 3 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}/909\ \text{nm} = 6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 3 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}/909 \times 10^{-9}\ \text{m} = 2 \times 10^{-19}\ \text{J}$
   e. $4.16 \times 10^{3}\ \text{Pa} \times 2.14 \times 10^{-2}\ \text{m}^{3} = 8.90 \times 10\ \text{N m}^{-2}\ \text{m}^{3} = 89.0\ \text{N m} = 89.0\ \text{J}$

6. a. p(Pa) should be p/Pa; T(K) should be T/K.
   b. t/sec should be t/s; c/mol dm^{-3} is correct.
   c. c/mol per dm^{3} should be c/mol dm^{-3}; ρ/g cm^{-3} is correct.
   d. $\frac{1}{c/\text{mol dm}^{-3}}$ should be mol dm$^{-3}/c$; t/s is correct.
   e. n_i/n_j is correct; $T/\text{K}(\times 10^{3})$ should be $T/10^{-3}$ K or $T/10^{3}$ K, i.e. the expression is ambiguous.

Chapter 4

1. a. (i) 41.6 (ii) 41.62
   b. (i) 3.96 (ii) 3.96
   c. (i) 10 000, since internal zeros are significant (ii) 10 004.91
   d. (i) 0.007 16, since leading zeros are not significant (ii) 0.01
   e. (i) 1.00 (ii) 1.00

2. a. (i) 589.9 nm (ii) 589.9 nm
   b. (i) 103.1 kJ (ii) 103.1 kJ
   c. (i) 0.100 5 mol dm^{-3} (ii) 0.1 mol dm^{-3}
   d. (i) 32.85 ms (ii) 32.8 ms
   e. (i) 101 300 Pa (ii) 101 325.0 Pa

3. a. 4 sf
   b. 5 sf, since internal zeros are significant
   c. 5 sf, since leading zeros are not significant
   d. 4 sf, since trailing zeros after the decimal point are significant
   e. 6 sf, since internal zeros are significant and trailing zeros after the decimal point are significant

4. a. 4 sf
   b. 4 sf, since internal zeros are significant
   c. 3 sf, since leading zeros are not significant
   d. 4 sf, since trailing zeros after the decimal point are significant
   e. 4 sf, since leading zeros are not significant and internal zeros are significant

Chapter 5

1. a. $1.092 + 2.43 = 3.52$, since 2.43 is given to 2 dp
   b. $6.2468 - 1.3 = 4.9$, since 1.3 is given to 1 dp
   c. $100 + 9.1 = 109$, since 100 is given to 0 dp
   d. $42.8 \times 36.194 = 1550$, since 42.8 is given to 3 sf
   e. $2.107/32 = 0.066$, since 32 is given to 2 sf

2. a. 9.021 g/10.7 cm^3 = 0.843 g cm^{-3}, since 10.7 cm^3 is given to 3 sf
   b. 104.6 kJ mol^{-1} + 98.14 kJ mol^{-1} = 202.7 kJ mol^{-1}, since 104.6 kJ mol^{-1} is given to 1 dp
   c. 1.46 mol/12.2994 dm^3 = 0.119 mol dm^{-3}, since 1.46 mol is given to 3 sf
   d. 3.61 kg × 2.1472 m s^{-1} = 7.75 kg m s^{-1}, since 3.61 kg is given to 3 sf
   e. 3.2976 g – 0.004 g = 3.294 g, since 0.004 g is given to 3 dp

3. a. $V = \dfrac{2.42\,\text{mol} \times 8.314\,\text{J K mol}^{-1} \times 295\,\text{K}}{52.47 \times 10^3\,\text{N m}^{-2}} = 0.113\,\text{m}^3$
   b. V = 0.11 m^3, since R is given to 2 sf
   c. V = 0.113 m^3, since R is given to 3 sf
   d. V = 0.113 m^3, since n and T are given to 3 sf

4. a. m(Al) = 2 × 26.981 153 9 g = 53.963 078 g, since 2 is an exact integer; m(HCl) = 6 × (1.007 94 + 35.4527) g = 6 × 36.4606 g = 218.764 g, since 35.4527 g is given to 4 dp and 36.4606 g is given to 6 sf
   b. Mass of HCl unreacted = 300 g – 218.764 g = 81 g, since 300 g is given to 0 dp
   c. Mass of Al unreacted = 100 g – 53.963 078 g = 46 g, since 100 g is given to 0 dp

Chapter 6

1. a. Absolute error = 16.72 – 16.87 = −0.15
   b. Fractional error = −0.15/16.87 = −8.9 × 10^{-3}
   c. Percentage error = −8.9 × 10^{-3} × 100 = −0.89%

2. a. Absolute error = 482 nm – 472 nm = 10 nm
   b. Fractional error = 10 nm/472 nm = 0.021
   c. Percentage error = 0.021 × 100 = 2.1%

3. a. Absolute error = ±0.05 V, as given
   b. Fractional error = ±0.05 V/6.45 V = ±8 × 10^{-3}
   c. Percentage error = ±8 × 10^{-3} × 100 = ±0.8%

4. a. 2.3° – (−0.1°) = 2.4°
   b. 4.6° – (−0.1°) = 4.7°
   c. 9.8° – (−0.1°) = 9.9°

5. a. True time = 37.0 s – 0.5 s = 36.5 s
   b. Absolute error = ±0.5 s, as given
   c. Fractional error = ±0.5 s/36.5 s = ±0.01
   d. Percentage error = ±0.01 × 100 = ±1%

Chapter 7

1. Maximum value of $\Delta_{sub}H$ = (8.3 + 0.1) kJ mol^{-1} + (16.9 + 0.2) kJ mol^{-1} = (8.4 + 17.1) kJ mol^{-1} = 25.5 kJ mol^{-1}
   Minimum value of $\Delta_{sub}H$ = (8.3 – 0.1) kJ mol^{-1} + (16.9 – 0.2) kJ mol^{-1} = (8.2 + 16.7) kJ mol^{-1} = 24.9 kJ mol^{-1}
   Maximum possible error in $\Delta_{sub}H$ = ± (25.5 – 24.9) kJ mol^{-1}/2 = ±0.3 kJ mol^{-1}

2. Maximum value of EMF = (0.76 + 0.01) V + (0.34 + 0.01) V = 0.77 V + 0.35 V = 1.12 V
   Minimum value of EMF = (0.76 – 0.01) V + (0.34 – 0.01) V = 0.75 V + 0.33 V = 1.08 V
   Maximum possible error in overall EMF = ±(1.12 – 1.08) V/2 = ±0.02 V

3. Maximum value of K_s = 4 × [(1.62 + 0.02) × 10^{-2} mol dm^{-3}]^3 = 4 × (1.64 × 10^{-2} mol dm^{-3})^3 = 4 × 4.41 × 10^{-6} mol^3 dm^{-9} = 1.76 × 10^{-5} mol^3 dm^{-9}
   Minimum value of K_s = 4 × [(1.62 – 0.02) × 10^{-2} mol dm^{-3}]^3 = 4 × (1.60 × 10^{-2} mol dm^{-3})^3 = 4 × 4.10 × 10^{-6} mol^3 dm^{-9} = 1.64 × 10^{-5} mol^3 dm^{-9}
   Maximum possible error in K_s = ±(1.76 – 1.64) × 10^{-5} mol^3 dm^{-9}/2 = ±6.2 × 10^{-7} mol^3 dm^{-9}

4. Maximum value of ρ = (521 + 5) g/(27 – 1) cm^3 = 526 g/26 cm^3 = 20 g cm^{-3}
   Minimum value of ρ = (521 – 5) g/(27 + 1) cm^3 = 516 g/28 cm^3 = 18 g cm^{-3}
   Maximum possible error in ρ = ± (20 – 18) g cm^{-3}/2 = ±1 g cm^{-3}

5. Maximum value of $\Delta G^{\ominus} = (-58.0 + 0.5) \times 10^3$ J mol^{-1} – (298 –1) K × (−177 –1) J K^{-1} mol^{-1} = −57 500 J mol^{-1} + 52 866 J mol^{-1} = −4634 J mol^{-1}
Minimum value of $\Delta G^{\ominus} = (-58.0 - 0.5) \times 10^3$ J mol^{-1} – (298 + 1) K × (−177 + 1) J K^{-1} mol^{-1} = −58 500 J mol^{-1} + 52 624 J mol^{-1} = −5 876 J mol^{-1}
Maximum possible error in $\Delta G^{\ominus}$ = ± (−4634 – (−5876)) J mol^{-1}/2 = ±621 J mol^{-1}

Chapter 8

1. Maximum probable error in $\Delta S = \surd[(0.004\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})^2 + (0.1\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})^2 + (0.2\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})^2] = \surd(1.6 \times 10^{-5} + 0.01 + 0.04)\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} = \surd 0.05\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} = 0.22\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$, since the first term in square root can be neglected.

2. Maximum probable error in wavelengths $= \surd[(0.007\,\text{nm})^2 + (0.005\,\text{nm})^2] = \surd[(4.9 \times 10^{-5}\,\text{nm}^2) + (2.5 \times 10^{-5}\,\text{nm}^2)] = \surd(7.4 \times 10^{-5}\,\text{nm}^2) = 8.6 \times 10^{-3}\,\text{nm} = 0.009\,\text{nm}$

3. $Rate = 9.3 \times 10^{-5}\,\text{s}^{-1} \times 0.105\,\text{mol dm}^{-3} = 9.8 \times 10^{-6}\,\text{mol dm}^{-3}\,\text{s}^{-1}$

$$\frac{\text{Maximum probable error in rate}}{9.8 \times 10^{-6}\,\text{mol dm}^{-3}\,\text{s}^{-1}} = \sqrt{\left[\left(\frac{0.1}{9.3}\right)^2 + \left(\frac{0.003}{0.105}\right)^2\right]} = \surd[(1.16 \times 10^{-4}) + (8.16 \times 10^{-4})]$$
$$= \surd(9.32 \times 10^{-4}) = 0.0305$$

Maximum probable error in rate = 9.8×10^{-6} mol dm^{-3} s^{-1} × 0.0305 = 3 × 10^{-7} mol dm^{-3} s^{-1}

4. $\Delta_{\text{vap}}S = 29.4 \times 10^3$ J mol^{-1}/334 K = 88.0 J K^{-1} mol^{-1}

$$\frac{\text{Maximum probable error in}\Delta_{\text{vap}}S}{88.0\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}} = \sqrt{\left[\left(\frac{0.1}{29.4}\right)^2 + \left(\frac{1}{334}\right)^2\right]} = \surd[(1.16 \times 10^{-5}) + (8.96 \times 10^{-6})]$$
$$= \surd(2.06 \times 10^{-5}) = 4.54 \times 10^{-3}$$

Maximum probable error in $\Delta_{\text{vap}}S = 4.54 \times 10^{-3} \times 88.0$ J K^{-1} mol^{-1} = 0.4 J K^{-1} mol^{-1}

5. $RT\Delta n = 8.311$ J K^{-1} mol^{-1} × 298 K × (−1 mol) = −2 476 J mol^{-1}

$$\frac{\text{Maximum probable error in }\Delta H}{2476\,\text{J mol}^{-1}} = \sqrt{\left[\left(\frac{0.05}{8.31}\right)^2 + \left(\frac{1}{298}\right)^2\right]} = \surd[(3.62 \times 10^{-5}) + (1.13 \times 10^{-5})]$$
$$= \surd(4.75 \times 10^{-5}) = 6.89 \times 10^{-3}$$

Maximum probable error in $\Delta H = 6.89 \times 10^{-3} \times 2476$ J mol^{-1} = 17.1 J mol^{-1}

$$\begin{aligned}\text{Absolute error in }\Delta H &= \surd[(100\,\text{J mol}^{-1})^2 + (17\,\text{J mol}^{-1})^2]\\ &= \surd[10\,000\,\text{J}^2\,\text{mol}^{-2} + 290\,\text{J}^2\,\text{mol}^{-2}]\\ &= \surd(10\,290\,\text{J}^2\,\text{mol}^{-2})\\ &= 101\,\text{J mol}^{-1}\end{aligned}$$

Chapter 9

1. $\bar{c} = 1.934\,\mu$g m^{-3}/6 = 0.322 μg m^{-3}, $s^2 = 1.42 \times 10^{-2}\mu$g^2 m^{-6}/(6 − 1) = 2.84×10^{-3} μg^2 m^{-6}, s = 0.053 μg m^{-3}

2. $\bar{c}$ = 7.276 mg dm^{-3}/8 = 0.910 mg dm^{-3}, s^2 = 0.893 mg^2 dm^{-6}/(8 − 1) = 0.128 mg^2 dm^{-6}, s = 0.358 mg dm^{-3}

3. $\bar{p}$ = 5075.85 kPa/5 = 1015.17 kPa, s^2 = 1.7404 kPa^2/(5 − 1) = 0.44 kPa^2, s = 0.66 kPa

4. $\bar{l}$ = 14.342 Å/7 = 2.049 Å, s^2 = 0.0695 Å^2/(7 − 1) = 0.0116 Å^2, s = 0.108 Å

Chapter 10

1. $s = 0.032$ Å, $n = 7$, $n - 1 = 6$, $t = 1.94$

$$\frac{ts}{\sqrt{n}} = \frac{1.94 \times 0.032\,\text{Å}}{\sqrt{7}} = 0.023\,\text{Å}$$

2. $s = 0.88$ ppb, $n = 5$, $n - 1 = 4$, $t = 2.78$

$$\frac{ts}{\sqrt{n}} = \frac{2.78 \times 0.88\,\text{ppb}}{\sqrt{5}} = 1.09\,\text{ppb}$$

3. $s = 0.22$, $n = 8$, $n - 1 = 7$, $t = 2.36$

$$\frac{ts}{\sqrt{n}} = \frac{2.36 \times 0.22}{\sqrt{8}} = 0.18$$

4. $s = 0.008$ mg dm^{-3}, $n = 6$, $n - 1 = 5$, $t = 3.16$

$$\frac{ts}{\sqrt{n}} = \frac{3.16 \times 0.008\,\text{mg dm}^{-3}}{\sqrt{6}} = 0.010\,\text{mg dm}^{-3}$$

5. $s = 0.56$ kPa, $n = 5$, $n - 1 = 4$, $t = 4.60$

$$\frac{ts}{\sqrt{n}} = \frac{4.60 \times 0.56\,\text{kPa}}{\sqrt{5}} = 1.15\,\text{kPa}$$

Chapter 11

1. $$K = \frac{16 \times 0.15^2(1 - 0.15)}{(1 - 3 \times 0.15)^3 \left(\dfrac{2.5\,\text{atm}}{1\,\text{atm}}\right)^2} = \frac{16 \times 0.0225 \times 0.85}{(1 - 0.45)^3 \times 2.5^2} = \frac{0.306}{0.55^3 \times 2.5^2}$$
$$= \frac{0.306}{0.1664 \times 6.25} = \frac{0.306}{1.040} = 0.29$$

2. $$\frac{\Delta H^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{38\,400\,\text{J mol}^{-1}}{8.314\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{298\,\text{K}} - \frac{1}{300\,\text{K}}\right)$$
$$= 4619\,\text{K}(3.356 \times 10^{-3}\,\text{K}^{-1} - 3.333 \times 10^{-3}\,\text{K}^{-1}) = 4619\,\text{K} \times 0.023 \times 10^{-3}\,\text{K}^{-1}$$
$$= 0.106$$

3. $$p = \frac{3125\,\text{Pa} \times 2967\,\text{Pa}}{3125\,\text{Pa} + (2967\,\text{Pa} - 3125\,\text{Pa}) \times 0.365} = \frac{9271875\,\text{Pa}^2}{3125\,\text{Pa} + (-158\,\text{Pa}) \times 0.365}$$
$$= \frac{9\,271\,875\,\text{Pa}^2}{3125\,\text{Pa} - 57.67\,\text{Pa}} = \frac{9\,271\,875\,\text{Pa}^2}{3067\,\text{Pa}} = 3023\,\text{Pa}$$

4. $V/\text{cm}^3 = 18.023 + 53.57 \times 0.27 + 1.45 \times 0.27^2 = 18.023 + 53.57 \times 0.27 + 1.45 \times 0.0729 = 18.023 + 14 + 0.106 = 32$

Chapter 12

1. a. $\frac{1}{3} + \frac{1}{6} = \frac{2}{6} + \frac{1}{6} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$
   b. $\frac{3}{4} + \frac{2}{3} = \frac{9 + 8}{12} = \frac{17}{12}$
   c. $\frac{2}{3} + \frac{1}{8} = \frac{16 + 3}{24} = \frac{19}{24}$
   d. $\frac{2}{3} - \frac{1}{4} = \frac{8 - 3}{12} = \frac{5}{12}$
   e. $\frac{4}{3} - \frac{3}{16} = \frac{64 - 9}{48} = \frac{55}{48}$

2. a. $\frac{1}{2} \times \frac{3}{4} = \frac{3}{8}$
   b. $\frac{3}{8} \times \frac{3}{4} = \frac{9}{32}$
   c. $\frac{1}{4} \times \frac{22}{7} = \frac{22}{28} = \frac{11}{14}$
   d. $\frac{2}{3} \div \frac{3}{16} = \frac{2}{3} \times \frac{16}{3} = \frac{32}{9}$
   e. $\frac{1}{2} \div \frac{3}{4} = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$

3. $n_S = \frac{33.4\,\text{g}}{32.1\,\text{g mol}^{-1}} = 1.04\,\text{mol},\ n_O = \frac{50.1\,\text{g}}{16.0\,\text{g mol}^{-1}} = 3.13\,\text{mol}$

$$\frac{n_O}{n_S} = \frac{3.13\,\text{mol}}{1.04\,\text{mol}} = 3.0$$

   Empirical formula is SO_3

4. $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) = R\left(1 - \frac{1}{9}\right) = \frac{R}{9}(9 - 1)$
   $= \frac{8R}{9} = 9.75 \times 10^4\,\text{cm}^{-1}$

5. $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\infty^2}\right) = R(1 - 0) = R = 1.097 \times 10^5\,\text{cm}^{-1}$

Chapter 13

1. a. $x + 4 > 13, x + 4 - 4 > 13 - 4, x > 9$
   b. $y + 7 > 25, y + 7 - 7 > 25 - 7, y > 18$
   c. $x - 3 < 10, x - 3 + 3 < 10 + 3, x < 13$
   d. $x - 10 \leq 16, x - 10 + 10 \leq 16 + 10, x \leq 26$
   e. $5 + y \geq 17, 5 + y - 5 \geq 17 - 5, y \geq 12$

2. a. $9 - x > 2, 9 - x - 9 > 2 - 9, -x > -7, x < 7$
   b. $4 - x < 3, 4 - x - 4 < 3 - 4, -x < -1, x > 1$
   c. $2 - y < -6, 2 - y - 2 < -6 - 2, -y < -8, y > 8$
   d. $14 - x \geq 7, 14 - x - 14 \geq 7 - 14, -x \geq -7, x \leq 7$
   e. $6 - y \leq 1, 6 - y - 6 \leq 1 - 6, -y \leq -5, y \geq 5$

3. a. $3x > 18, x > 18/3, x > 6$
   b. $4x + 2 < 18, 4x + 2 - 2 < 18 - 2, 4x < 16, x < 16/4, x < 4$
   c. $9 - 3x \geq 72, 9 - 3x - 9 \geq 72 - 9, -3x \geq 63, 3x \leq -63, x \leq -63/3, x \leq -21$
   d. $3y - 7 \leq 28, 3y - 7 + 7 \leq 28 + 7, 3y \leq 35, y \leq 35/3$
   e. $5 - 4x \leq 29, 5 - 4x - 5 \leq 29 - 5, -4x \leq 24, 4x \geq -24, x \geq -24/4, x \geq -6$

4. Since $E_1 > E_2$, according to the variation theorem Ψ_2 must be the true wavefunction.

5. $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S = -91\,800\text{ J mol}^{-1} - 298\text{ K} \times (-197\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) = -91\,800\text{ J mol}^{-1} + 58\,706\text{ J mol}^{-1} = -33\,094\text{ J mol}^{-1}$. $\Delta G < 0$, so reaction is spontaneous.

Chapter 14

1. a. $x + y = 4, x + y - x = 4 - x, y = 4 - x$
   b. $3x + 2y = 17, 3x + 2y - 3x = 17 - 3x, 2y = 17 - 3x, \frac{2y}{2} = \frac{17-3x}{2}, y = \frac{17-3x}{2}$
   c. $x^2 - y^2 = 5, x^2 - y^2 + y^2 = 5 + y^2, x^2 = 5 + y^2, x^2 - 5 = 5 + y^2 - 5, y^2 = x^2 - 5, y = \sqrt{(x^2 - 5)}$
   d. $4x^2y = 20, \frac{4x^2y}{4x^2} = \frac{20}{4x^2}, y = \frac{5}{x^2}$
   e. $3x^2y^2 + 2 = 19, 3x^2y^2 + 2 - 2 = 19 - 2, 3x^2y^2 = 17, \frac{3x^2y^2}{3x^2} = \frac{17}{3x^2}, y^2 = \frac{17}{3x^2}, y = \sqrt{(\frac{17}{3x^2})} = \frac{1}{x}\sqrt{(\frac{17}{3})}$

2. $\frac{pV}{V} = \frac{nRT}{V}, p = \frac{nRT}{V}; \frac{pV}{p} = \frac{nRT}{p}, V = \frac{nRT}{p}; \frac{pV}{RT} = \frac{nRT}{RT}, n = \frac{pV}{RT}; \frac{pV}{nR} = \frac{nRT}{nR}, T = \frac{pV}{nR}$

3. $P + F = C - 2, P + F - P = C - 2 - P, F = C - P - 2$

4. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \Delta G + T\Delta S = \Delta H - T\Delta S + T\Delta S$
$\Delta G + T\Delta S = \Delta H, \Delta G + T\Delta S - \Delta G = \Delta H - \Delta G, T\Delta S = \Delta H - \Delta G$

$$\frac{T\Delta S}{T} = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

When $\Delta G = 0$, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

5. $k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0$
$k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] + k_2[CH_3][C_2H_6] = 0 + k_2[CH_3][C_2H_6]$
$k_1[C_2H_6] = k_2[CH_3][C_2H_6]$

$$\frac{k_1[C_2H_6]}{k_2[C_2H_6]} = \frac{k_2[CH_3][C_2H_6]}{k_2[C_2H_6]} \qquad [CH_3] = \frac{k_1}{k_2}$$

6. $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \frac{\tilde{\nu}}{R} = \frac{R}{R}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \frac{\tilde{\nu}}{R} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2},$

$\frac{\tilde{\nu}}{R} + \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} + \frac{1}{n_2^2}, \frac{\tilde{\nu}}{R} + \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_1^2}, \frac{\tilde{\nu}}{R} + \frac{1}{n_2^2} - \frac{\tilde{\nu}}{R} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{\tilde{\nu}}{R}, \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{\tilde{\nu}}{R},$

$\frac{1}{n_2^2} = \frac{R - \tilde{\nu}n_1^2}{Rn_1^2}, n_2^2 = \frac{Rn_1^2}{R - \tilde{\nu}n_1^2}$

$n_2 = \sqrt{\frac{Rn_1^2}{R - \tilde{\nu}n_1^2}} = n_1\sqrt{\frac{R}{R - \tilde{\nu}n_1^2}}$

Chapter 15

1. $y/x = 4, y = 4x$, direct proportionality

2. $xy = 5, y = 5/x$, inverse proportionality

3. xy varies; $xz = 1$, so $z = 1/x$, inverse proportionality; $yz = 3$, so $z = 3/y$, inverse proportionality; $y/x = 3$, so $y = 3x$, direct proportionality; x/z varies, y/z varies

4. $F = kx$, $1.6 \times 10^{-9}\,\mathrm{N} = k \times 5 \times 10^{-12}\,\mathrm{m}$

$$k = \frac{1.6 \times 10^{-9}\,\mathrm{N}}{5 \times 10^{-12}\,\mathrm{m}} = 320\,\mathrm{N\,m^{-1}}$$

5. $\lambda = \frac{k}{\nu}$, $510\,\mathrm{nm} = \frac{k}{5.88 \times 10^{14}\,\mathrm{Hz}}$
$k = 510\,\mathrm{nm} \times 5.88 \times 10^{14}\,\mathrm{Hz} = 510 \times 10^{-9}\,\mathrm{m} \times 5.88 \times 10^{14}\,\mathrm{s^{-1}} = 3.00 \times 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$

6. $rate = kc, k = rate/c$

$$k = \frac{0.92\,\mathrm{s^{-1}}}{0.1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}} = \frac{0.46\,\mathrm{s^{-1}}}{0.05\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}} = 9.2\,\mathrm{mol\,dm^{-3}\,s^{-1}}$$

Chapter 16

1. a. $3! = 3 \times 2 \times 1 = 6$
b. $4! = 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 24$
c. $5! = 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 120$
d. $6! = 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 720$
e. $7! = 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 5040$

2. a. $10! = 3\,628\,800$
b. $12! = 479\,001\,600$
c. $15! = 1.308 \times 10^{12}$
d. $25! = 1.551 \times 10^{25}$
e. $36! = 3.720 \times 10^{41}$

3. a. $\frac{8!}{6!} = \frac{8 \times 7 \times 6!}{6!} = 8 \times 7 = 56$
   b. $\frac{5!}{4!} = \frac{5 \times 4!}{4!} = 5$
   c. $\frac{20!}{17!} = \frac{20 \times 19 \times 18 \times 17!}{17!} = 20 \times 19 \times 18 = 6840$
   d. $\frac{10!}{8!} \times \frac{5!}{7!} = \frac{10 \times 9 \times 8!}{8!} \times \frac{5!}{7 \times 6 \times 5!} = \frac{10 \times 9}{7 \times 6} = \frac{90}{42} = \frac{15}{7}$
   e. $\frac{36!}{30!} = \frac{36 \times 35 \times 34 \times 33 \times 32 \times 31 \times 30!}{30!} = 36 \times 35 \times 34 \times 33 \times 32 \times 31 = 1.402 \times 10^9$

4. a. ${}^4C_2 = \frac{4!}{(4-2)!\,2!} = \frac{4!}{2!\,2!} = \frac{4 \times 3 \times 2!}{2!\,2!} = \frac{4 \times 3}{2!} = \frac{4 \times 3}{2 \times 1} = \frac{12}{2} = 6$
   b. ${}^5C_3 = \frac{5!}{(5-3)!\,3!} = \frac{5!}{2!\,3!} = \frac{5 \times 4 \times 3!}{2!\,3!} = \frac{5 \times 4}{2!} = \frac{5 \times 4}{2 \times 1} = \frac{20}{2} = 10$
   c. ${}^5C_4 = \frac{5!}{(5-4)!\,4!} = \frac{5!}{1!\,4!} = \frac{5 \times 4!}{1!\,4!} = \frac{5}{1!} = \frac{5}{1} = 5$
   d. ${}^8C_6 = \frac{8!}{(8-6)!\,6!} = \frac{8!}{2!\,6!} = \frac{8 \times 7 \times 6!}{2!\,6!} = \frac{8 \times 7}{2!} = \frac{8 \times 7}{2 \times 1} = \frac{56}{2} = 28$
   e. ${}^8C_7 = \frac{8!}{(8-7)!\,7!} = \frac{8!}{1!\,7!} = \frac{8 \times 7!}{1!\,7!} = \frac{8}{1!} = \frac{8}{1} = 8$

5. CH_3 peaks are split into (2 + 1) by CH_2, i.e. 3 peaks of relative intensity ${}^2C_0$, ${}^2C_1$ and ${}^2C_2$:

$${}^2C_0 = \frac{2!}{(2-0)!\,0!} = \frac{2!}{2!\,0!} = \frac{1}{0!} = \frac{1}{1} = 1$$

$${}^2C_1 = \frac{2!}{(2-1)!\,1!} = \frac{2!}{1!\,1!} = \frac{2 \times 1}{1 \times 1} = 2$$

$${}^2C_2 = \frac{2!}{(2-2)!\,2!} = \frac{2!}{0!\,2!} = \frac{1}{0!} = \frac{1}{1} = 1$$

CH_2 peaks are split into (6 + 1) by 2 × CH_3 groups, i.e. 7 peaks of relative intensity ${}^6C_0$, ${}^6C_1$, ${}^6C_2$, ${}^6C_3$, ${}^6C_4$, ${}^6C_5$ and ${}^6C_6$:

$${}^6C_0 = \frac{6!}{(6-0)!\,0!} = \frac{6!}{6!\,0!} = \frac{1}{0!} = \frac{1}{1} = 1$$

$${}^6C_1 = \frac{6!}{(6-1)!\,1!} = \frac{6!}{5!\,1!} = \frac{6 \times 5!}{5!\,1!} = \frac{6}{1!} = \frac{6}{1} = 6$$

$${}^6C_2 = \frac{6!}{(6-2)!\,2!} = \frac{6!}{4!\,2!} = \frac{6 \times 5 \times 4!}{4!\,2!} = \frac{6 \times 5}{2!} = \frac{6 \times 5}{2 \times 1} = \frac{30}{2} = 15$$

$${}^6C_3 = \frac{6!}{(6-3)!\,3!} = \frac{6!}{3!\,3!} = \frac{6 \times 5 \times 4 \times 3!}{3!\,3!} = \frac{6 \times 5 \times 4}{3!} = \frac{6 \times 5 \times 4}{3 \times 2 \times 1} = \frac{120}{6} = 20$$

$${}^6C_4 = \frac{6!}{(6-4)!\,4!} = \frac{6!}{2!\,4!} = 15$$

$${}^6C_5 = \frac{6!}{(6-5)!\,5!} = \frac{6!}{1!\,5!} = 6$$

$${}^6C_6 = \frac{6!}{(6-6)!\,6!} = \frac{6!}{0!\,6!} = 1$$

6. $\Omega = \frac{10!}{4!\,3!\,2!\,1!} = \frac{10 \times 9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4!}{4! \times (3 \times 2 \times 1) \times (2 \times 1) \times 1} = \frac{151\,200}{12} = 12\,600$

Chapter 17

1. a. $f(-2) = 3 \times (-2) - 4 = -6 - 4 = -10$
   b. $f(0) = 3 \times 0 - 4 = -4$
   c. $f(3) = 3 \times 3 - 4 = 9 - 4 = 5$

2. a. $f(-3) = 4 \times (-3)^2 - 2 \times (-3) - 6 = 4 \times 9 + 6 - 6 = 36$
   b. $f(0) = 4 \times 0^2 - 2 \times 0 - 6 = -6$

c. $f(2) = 4 \times 2^2 - 2 \times 2 - 6 = 4 \times 4 - 4 - 6 = 16 - 4 - 6 = 6$
d. $f(1/2) = 4 \times (1/2)^2 - 2 \times (1/2) - 6 = 4 \times (1/4) - 2 \times (1/2) - 6 = 1 - 1 - 6 = -6$

3. a. $g(-2) = \frac{1}{-2} + \frac{2}{(-2)^2} + \frac{3}{(-2)^3} = -\frac{1}{2} + \frac{2}{4} - \frac{3}{8} = \frac{-4+4-3}{8} = -\frac{3}{8}$
b. $g\left(\frac{1}{4}\right) = \frac{1}{\left(1/4\right)} + \frac{2}{\left(1/4\right)^2} + \frac{3}{\left(1/4\right)^3} = 4 + \frac{2}{\left(1/16\right)} + \frac{3}{\left(1/64\right)} = 4 + 2 \times \frac{16}{1} + 3 \times \frac{64}{1} = 4 + 32 + 192 = 228$
c. $g(4) = \frac{1}{4} + \frac{2}{4^2} + \frac{3}{4^3} = \frac{1}{4} + \frac{2}{16} + \frac{3}{64} = \frac{16+8+3}{64} = \frac{27}{64}$
$g(y)$ is undefined when $y = 0$.

4. $\rho(0.15) = 0.987 - 0.269 \times 0.15 + 0.304 \times 0.15^2 - 0.598 \times 0.15^3$
$= 0.987 - 0.269 \times 0.15 + 0.304 \times 0.0225 - 0.598 \times 0.003\,375$
$= 0.987 - 0.040\,35 + 0.006\,84 - 0.002\,018 = 0.95$

5. $V(350\,\text{pm}) = 4 \times 1.63 \times 10^{-21}\,\text{J} \times \left[\left(\frac{358\,\text{pm}}{350\,\text{pm}}\right)^{12} - \left(\frac{358\,\text{pm}}{350\,\text{pm}}\right)^{6}\right]$
$= 6.52 \times 10^{-21}\,\text{J} \times \left(1.02^{12} - 1.02^{6}\right) = 6.52 \times 10^{-21}\,\text{J} \times \left(1.3122 - 1.1455\right)$
$= 6.52 \times 10^{-21}\,\text{J} \times 0.1667 = 1.08 \times 10^{-21}\,\text{J}$

6. $p(0.3) = 0.3 \times 1.800 \times 10^5\,\text{Pa} + (1 - 0.3) \times 0.742 \times 10^5\,\text{Pa} = 5.4 \times 10^4\,\text{Pa} + 0.7 \times 0.742 \times 10^5\,\text{Pa} = 5.4 \times 10^4\,\text{Pa} + 5.19 \times 10^4\,\text{Pa} = 10.59 \times 10^4\,\text{Pa} = 1.059 \times 10^5\,\text{Pa}$

Chapter 18

1. a. $f(1,1) = 1 + 2 \times 1 - 3 \times 1 = 1 + 2 - 3 = 0$
b. $f(0,0) = 1 + 2 \times 0 - 3 \times 0 = 1 + 0 - 0 = 1$
c. $f(-2,0) = 1 + 2 \times (-2) + 3 \times 0 = 1 - 4 + 0 = -3$
d. $f(-3,-2) = 1 + 2 \times (-3) - 3 \times (-2) = 1 - 6 + 6 = 1$
e. $f(0,3) = 1 + 2 \times 0 - 3 \times 3 = 1 + 0 - 9 = -8$

2. a. $g(1,0,-1) = 3 \times 1^2 - 4 \times 0 + (-1) = 3 - 0 - 1 = 2$
b. $g(2,2,0) = 3 \times 2^2 - 4 \times 2 + 0 = 3 \times 4 - 4 \times 2 + 0 = 12 - 8 = 4$
c. $g(-3,-2,1) = 3 \times (-3)^2 - 4 \times (-2) + 1 = 3 \times 9 + 8 + 1 = 27 + 8 + 1 = 36$
d. $g(-2,0,3) = 3 \times (-2)^2 - 4 \times 0 + 3 = 3 \times 4 - 0 + 3 = 12 - 0 + 3 = 15$
e. $g(-3,4,-2) = 3 \times (-3)^2 - 4 \times 4 + (-2) = 3 \times 9 - 4 \times 4 - 2 = 27 - 16 - 2 = 9$

3. a. $f(2,1) = 2 \times 2^2 \times 1 - 3 \times 2 \times 12 = 2 \times 4 \times 1 - 3 \times 2 \times 1 = 8 - 6 = 2$
b. $f(0,3) = 2 \times 0^2 \times 3 - 3 \times 0 \times 32 = 0$
c. $f(-2,1) = 2 \times (-2)^2 \times 1 - 3 \times (-2) \times 12 = 2 \times 4 \times 1 + 3 \times 2 \times 1 = 8 + 6 = 14$
d. $f(1,-2) = 2 \times 1^2 \times (-2) - 3 \times 1 \times (-2)^2 = -2 \times 1 \times 2 - 3 \times 1 \times 4 = -4 - 12 = -16$
e. $f(-1,-2) = 2 \times (-1)^2 \times (-2) - 3 \times (-1) \times (-2)^2 = -2 \times 1 \times 2 + 3 \times 1 \times 4 = -4 + 12 = 8$

4. $p(300\,\text{K}, 1.5\,\text{m}^3) = \frac{2.5\,\text{mol} \times 8.314\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \times 298\,\text{K}}{1.5\,\text{m}^3} = 4129\,\text{N}\,\text{m}\,\text{m}^{-3}$
$= 4129\,\text{N}\,\text{m}^{-2} = 4.1 \times 10^3\,\text{Pa}$

5. $E(1,2,1) = \frac{(6.63 \times 10^{-34}\,\text{J}\,\text{s})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31}\,\text{kg}} \left(\frac{1^2}{(200\,\text{pm})^2} + \frac{2^2}{(200\,\text{pm})^2} + \frac{1^2}{(200\,\text{pm})^2}\right)$
$= \frac{(6.63 \times 10^{-34}\,\text{J}\,\text{s})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31}\,\text{kg} \times (200 \times 10^{-12}\,\text{m})^2} \left(1^2 + 2^2 + 1^2\right)$
$= \frac{43.9569 \times 10^{-68}\,\text{J}^2\,\text{s}^2}{72.88 \times 10^{-31}\,\text{kg} \times 4 \times 10^4 \times 10^{-24}\,\text{m}^2} \times (1 + 4 + 1) = \frac{0.1508 \times 10^{-17}\,(\text{kg}\,\text{m}^2\,\text{s}^{-2})^2\,\text{s}^2}{\text{kg}\,\text{m}^2} \times 6$
$= 9.048 \times 10^{-18}\,\frac{\text{kg}^2\,\text{m}^4\,\text{s}^{-4}\,\text{s}^2}{\text{kg}\,\text{m}^2} = 9.048 \times 10^{-18}\,\text{kg}\,\text{m}^2\,\text{s}^{-2} = 9.05 \times 10^{-18}\,\text{J} = 9.05\,\text{aJ}$

Chapter 19

1. a. $9 = 3^2, 2 = \log_3 9$
b. $16 = 4^2, 2 = \log_4 16$

c. $16 = 2^4$, $4 = \log_2 16$
d. $27 = 3^3$, $3 = \log_3 27$
e. $125 = 5^3$, $3 = \log_5 125$

2. a. $\ln 2.5 = 0.916$
b. $\ln 6.37 = 1.852$
c. $\ln 1.0 = 0.0$
d. $\ln 0.256 = -1.363$
e. $\ln 0.001 = -6.907$

3. a. $\ln 20 = \ln 4 + \ln 5 = 1.386 + 1.609 = 2.995 = \ln 20$
b. $\ln 10 = \ln 2 + \ln 5 = 0.693 + 1.609 = 2.302 = \ln 10$
c. $\ln 10 = \ln 30 - \ln 3 = 3.401 - 1.099 = 2.303 = \ln 10$
d. $\ln 6 = \ln 18 - \ln 3 = 2.890 - 1.099 = 1.791 = \ln 6$
e. $\ln 9 = 2 \ln 3 = 2 \times 1.099 = 2.197 = \ln 9$

4. $S = k \ln W = 1.381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times \ln 6 = 1.381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times 1.792 = 2.474 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$

5. $\Delta G^{\ominus} = -\,8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \times 298\ \mathrm{K} \times \ln(1.8 \times 10^{-5}) = -8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \times 298\ \mathrm{K} \times (-10.925) = 27\,067\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = 27.1\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Chapter 20

1. a. $\log 10 = 1$
b. $\log 10^4 = 4$
c. $\log 10^8 = 8$
d. $\log 10^{-3} = -3$
e. $\log 10^{-6} = -6$

2. a. $\ln 10^2 = 2.303 \log 10^2 = 2.303 \times 2 = 4.606$
b. $\ln 10^5 = 2.303 \log 10^5 = 2.303 \times 5 = 11.52$
c. $\ln 10^{10} = 2.303 \log 10^{10} = 2.303 \times 10 = 23.03$
d. $\ln 10^{-7} = 2.303 \log 10^{-7} = 2.303 \times (-7) = -16.121$
e. $\ln 0.01 = \ln 10^{-2} = 2.303 \log 10^{-2} = 2.303 \times (-2) = -4.606$

3. a. $\log 4.18 = 0.621$
b. $\log(3.16 \times 10^4) = 4.50$
c. $\log(7.91 \times 10^{-4}) = -3.102$
d. $\log 0.003\,27 = -2.485$
e. $\log 3028 = 3.481$

4. a. $\mathrm{pH} = -\log 0.01 = -\log 10^{-2} = -(-2.0) = 2.0$
b. $\mathrm{pH} = -\log 0.002 = -(-2.699) = 2.699$
c. $\mathrm{pH} = -\log 5.0 = -0.699$
d. $\mathrm{pH} = -\log 0.1014 = -(-0.994) = 0.994$
e. $\mathrm{pH} = -\log 1.072 = -0.030$

5. $$\begin{aligned} \log \gamma_\pm &= -(0.509\,\mathrm{kg^{1/2}\,mol^{-1/2}})\left|z_+z_-\right|\sqrt{I} \\ \ln \gamma_\pm &= 2.303 \times (-0.509\,\mathrm{kg^{1/2}\,mol^{-1/2}})\left|z_+z_-\right|\sqrt{I} \\ &= -(1.172\,\mathrm{kg^{1/2}\,mol^{-1/2}})\left|z_+z_-\right|\sqrt{I} \end{aligned}$$

6. $$T = \frac{100 - 60}{60} = \frac{40}{100} = 0.40$$
$A = -\log T = -\log 0.4 = -(-0.398) = 0.398$

Chapter 21

1. a. $e^2 = 7.39$
b. $e^{10} = 2.2 \times 10^4$
c. $e^{1.73} = 5.64$

d. $e^{2.65} = 14.2$
e. $e^{9.9} = 19\,930$

2. a. $e^{-3} = 0.050$
b. $e^{-7} = 9.12 \times 10^{-4}$
c. $e^{-2.19} = 0.112$
d. $e^{-3.83} = 0.0217$
e. $e^{-4.7} = 9.10 \times 10^{-3}$

3. $$\Psi = \left(\frac{1}{3.142}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{5.292 \times 10^{-11}\,\text{m}}\right)e^{-2.42/5.292}$$
$$= 0.318^{1/2} \times (1.890 \times 10^{10}\,\text{m}^{-1})^{3/2} \times e^{-0.459}$$
$$= 0.564 \times 2.60 \times 10^{15} \times 0.632 = 9.26 \times 10^{14}\,\text{m}^{-3/2}$$

4. $n = n_0/2$, so $n = n_0 e^{-1.54\times10^{-10}\text{yr}^{-1}\times4.51\times10^{9}\text{yr}} = n_0 e^{-0.695} = 0.50 n_0$
$n/n_0 = 0.50$

Chapter 22

1. $arc\,f(x) = (x - 7)/4$

2. $arc\,f(x) = (e^x - 1)/3$

3. $arc\,g(y) = \frac{1}{3}\ln\left(\frac{y}{2}\right)$

4. $\ln c - \ln c_0 = -kt$, $\ln c_0 - \ln c = kt$, $\ln c_0/c = kt$, $c_0/c = e^{kt}$ or $c = c_0 e^{-kt}$

5. $E - E^{\ominus} = -\frac{RT}{nF}\ln Q$
$$\ln Q = -\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus}) = -\frac{2 \times 96\,485\,\text{C mol}^{-1}}{8.314\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \times 298\,\text{K}}(-0.029\,\text{V} - 0.021\,\text{V})$$
$$= 77.89\,\text{C J}^{-1} \times (0.050\,\text{V})$$
$$= -77.89\,\text{V}^{-1} \times 0.050\,\text{V} = -3.895$$
$$Q = e^{3.895} = 49.1$$

6. $\log \gamma_{\pm} = -0.51 \times |2 \times 1| \times \sqrt{0.125} = -0.51 \times 2 \times 0.354 = -0.361$
$\gamma_{\pm} = 10^{-0.361} = 0.436$

Chapter 23

1. a. $y = 5x + 2$, $m = 5$, $c = 2$
b. $y = 3x - 7$, $m = 3$, $c = -7$
c. $2y = 4x - 9$, $y = (4x - 9)/2 = 2x - 9/2$, $m = 2$, $c = -9/2$
d. $x + y = 2$, $y = -x + 2$, $m = -1$, $c = 2$
e. $2x + 3y = 8$, $3y = -2x + 8$, $y = -2x/3 + 8/3$, $m = -2/3$, $c = 8/3$

2. a. y against x^2, $m = 3$, $c = -8$
b. y^2 against x, $m = 5$, $c = -4$
c. y against $1/x$, $m = 2$, $c = -3$
d. y^2 against $1/x$, $m = 3$, $c = 6$
e. y^2 against $1/x^2$, $m = 2$, $c = 0$

3. a. $x^2 + y^2 = 9$, $y^2 = -x^2 + 9$, y^2 against x^2, $m = -1$, $c = 9$
b. $2x^2 - y^2 = 5$, $y^2 = 2x^2 - 5$, y^2 against x^2, $m = 2$, $c = -5$
c. $xy = 10$, $y = 10/x$, y against $1/x$, $m = 10$, $c = 0$
d. $x^2 y = 4$, $y = 4/x^2$, y against $1/x^2$, $m = 4$, $c = 0$
e. $xy^2 - 14 = 0$, $xy^2 = 14$, $y^2 = 14/x$, y^2 against $1/x$, $m = 14$, $c = 0$

4. a. $c_0 - c = kt$, $c = -kt + c_0$, c against t, $m = -k$, intercept $= c_0$
b. $1/c = kt + 1/c_0$, $1/c$ against t, $m = k$, intercept $= 1/c_0$

5. Plot $\ln p/p^{\ominus}$ against $1/T$, $m = -\Delta_{\text{vap}}H/R$

6. Plot $\ln k$ against $1/T$, $m = -E_a/R$

Chapter 24

1. a. $x^2 + 3x - 10 = 0$, $(x + 5)(x - 2) = 0$, $x = 2$ or $x = -5$
   b. $x^2 - 3x = 0$, $x(3 - x) = 0$, $x = 0$ or $x = 3$
   c. $3x^2 - 2x - 1 = 0$, $(3x + 1)(x - 1) = 0$, $x = 1$ or $3x = -1$, $x = -1/3$

2. a. $2x^2 - 9x + 2 = 0$, $a = 2$, $b = -9$, $c = 2$

$$x = \frac{9 \pm \surd(81 - 4 \times 2 \times 2)}{2 \times 2} = \frac{9 \pm \surd(81 - 16)}{4} = \frac{9 \pm \surd(65)}{4} = \frac{9 \pm 8.062}{4}$$
$$= \frac{17.062}{4} = 4.266 \quad \text{or} \quad \frac{0.938}{4} = 0.235$$

   b. $4x^2 + 4x + 1 = 0$, $a = 4$, $b = 4$, $c = 1$

$$x = \frac{-4 \pm \surd(16 - 4 \times 4 \times 1)}{2 \times 4} = \frac{-4 \pm \surd(16 - 16)}{8} = \frac{-4}{8} = -1/2$$

   Note that this equation has two identical solutions
   c. $3.6x^2 + 1.2x - 0.8 = 0$, $a = 3.6$, $b = 1.2$, $c = -0.8$

$$x = \frac{-1.2 \pm \surd\left[1.2^2 - 4 \times 3.6 \times (-0.8)\right]}{2 \times 3.6} = \frac{-1.2 \pm \surd(1.44 + 11.52)}{7.2} = \frac{-1.2 \pm \surd 12.96}{7.2} = \frac{-1.2 \pm 3.6}{7.2}$$
$$= \frac{2.4}{7.2} = 0.333 \quad \text{or} \quad -\frac{4.8}{7.2} = -0.667$$

3. $a = 0.04$, $b = 1.715 \times 10^{-3}$, $c = -1.715 \times 10^{-3}$

$$\alpha = \frac{-1.715 \times 10^{-3} \pm \surd\left[(1.715 \times 10^{-3})^2 - 4 \times 0.04 \times (-1.715 \times 10^{-3})\right]}{2 \times 0.04}$$
$$= \frac{-1.715 \times 10^{-3} \pm \surd\left(2.942 \times 10^{-6} + 2.744 \times 10^{-4}\right)}{0.08} = \frac{-1.715 \times 10^{-3} \pm \surd\left(2.773 \times 10^{-4}\right)}{0.08}$$
$$= \frac{-1.715 \times 10^{-3} \pm 1.665 \times 10^{-2}}{0.08}$$
$$= \frac{1.494 \times 10^{-2}}{0.08} = 0.187 \quad \text{or} \quad \frac{-1.837 \times 10^{-2}}{0.08} = -0.230$$

   Since α must be positive, the solution is $\alpha = 0.187$

4. $a = 1$, $b = 1.75 \times 10^{-5}$, $c = -1.75 \times 10^{-6}$

$$m = \frac{-1.75 \times 10^{-5} \pm \surd\left[(1.75 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 1 \times (-1.75 \times 10^{-6})\right]}{2 \times 1}$$
$$= \frac{-1.75 \times 10^{-5} \pm \surd\left(3.063 \times 10^{-10} + 7 \times 10^{-6}\right)}{2} = \frac{-1.75 \times 10^{-5} \pm \surd\left(7.00 \times 10^{-6}\right)}{2}$$
$$= \frac{-1.75 \times 10^{-5} \pm 2.646 \times 10^{-3}}{2}$$
$$= \frac{2.629 \times 10^{-3}}{2} = 1.315 \times 10^{-3} \quad \text{or} \quad \frac{-2.664 \times 10^{-3}}{2} = -1.332 \times 10^{-3}$$

   Since m must be positive, the solution is $m = 1.315 \times 10^{-3}$

5. $a = 4.0540, b = 2.1750, c = 0.1054$

$$\alpha = \frac{-2.1750 \pm \sqrt{(2.1750^2 - 4 \times 4.0540 \times 0.1054)}}{2 \times 4.0540} = \frac{-2.1750 \pm \sqrt{(4.7306 - 1.7092)}}{8.108}$$
$$= \frac{-2.1750 \pm \sqrt{3.0214}}{8.108} = \frac{-2.1750 \pm 1.7382}{8.108}$$
$$= \frac{-0.4368}{8.108} = -0.0539 \quad \text{or} \quad \frac{-3.9132}{8.108} = -0.483$$

Since the system has been perturbed, a negative value of α denotes a shift of the equilibrium to the left. However, in this case there is no obvious way of telling which solution is correct.

Chapter 25

1. a. For $x = 0.5$, $1 + x + 2x^2 + 3x^3 + 4x^4 + 5x^5$
$= 1 + 0.5 + 2 \times 0.5^2 + 3 \times 0.5^3 + 4 \times 0.5^4 + 5 \times 0.5^5$
$= 1 + 0.5 + 2 \times 0.25 + 3 \times 0.125 + 4 \times 0.0625 + 5 \times 0.031\,25$
$= 1 + 0.5 + 0.5 + 0.375 + 0.25 + 0.156\,25$
i.e. converges as terms get smaller

b. For $x = 2$, $1 + \frac{1}{x!} + \frac{2}{(2x)!} + \frac{3}{(3x)!} + \frac{4}{(4x)!}$
$= 1 + \frac{1}{2!} + \frac{2}{(2 \times 2)!} + \frac{3}{(3 \times 2)!} + \frac{4}{(4 \times 2)!}$
$= 1 + \frac{1}{2} + \frac{2}{4!} + \frac{3}{6!} + \frac{4}{8!} = 1 + \frac{1}{2} + \frac{2}{24} + \frac{3}{720} + \frac{4}{40\,320}$
$= 1 + 0.5 + 0.083 + 0.0042 + 0.0001$
i.e. converges as terms get smaller

c. For $x = 0.5$, $1 + \ln x + 2\ln 2x + 3\ln 3x + 4\ln 4x = 1 + \ln 0.5 + 2\ln 1 + 3\ln 1.5 + 4\ln 2$
$= 1 + (-0.693) + 2 \times 0 + 3 \times 0.405 + 4 \times 0.693 = 1 + (-0.693) + 0 + 1.215 + 2.772$
i.e. diverges as terms get larger

2. a. $1 + e^{-4} + e^{-2\times4} + e^{-3\times4} = 1 + e^{-4} + e^{-8} + e^{-12} = 1 + 0.0183 + 3.35 \times 10^{-4} + 6.14 \times 10^{-6}$
Sums are 1, 1.0183, 1.0186, 1.0186; limit is 1.019

b. $\frac{1}{4} + \frac{1}{2 \times 4^2} + \frac{1}{3 \times 4^3} + \frac{1}{4 \times 4^4} + \frac{1}{5 \times 4^5}$
$= \frac{1}{4} + \frac{1}{2 \times 16} + \frac{1}{3 \times 64} + \frac{1}{4 \times 256} + \frac{1}{5 \times 1024}$
$= \frac{1}{4} + \frac{1}{32} + \frac{1}{192} + \frac{1}{1024} + \frac{1}{5120}$
$= 0.25 + 0.031 + 5.21 \times 10^{-3} + 9.77 \times 10^{-4} + 1.95 \times 10^{-4}$
Sums are 0.281, 0.286, 0.287, 0.287; limit is 0.287

c. $\frac{1}{\ln 4} + \frac{1}{(\ln 8)^2} + \frac{1}{(\ln 12)^3} + \frac{1}{(\ln 16)^4} + \frac{1}{(\ln 20)^5} + \frac{1}{(\ln 24)^6}$
$= \frac{1}{1.386} + \frac{1}{2.079^2} + \frac{1}{2.484^3} + \frac{1}{2.772^4} + \frac{1}{2.996^5} + \frac{1}{3.178^6}$
$= \frac{1}{1.386} + \frac{1}{4.324} + \frac{1}{15.327} + \frac{1}{59.04} + \frac{1}{243} + \frac{1}{1030}$
$= 0.722 + 0.231 + 0.065 + 0.017 + 0.004 + 9.71 \times 10^{-4}$
Sums are 0.953, 1.018, 1.035, 1.039, 1.040; limit is 1.044

3. $\frac{B}{V} = \frac{-4.5 \times 10^{-6}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}}{0.025\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}} = -1.8 \times 10^{-4}$

$\frac{C}{V^2} = \frac{1.10 \times 10^{-9}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-1}}{(0.025\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1})^2} = \frac{1.10 \times 10^{-9}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-2}}{6.25 \times 10^{-4}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-2}} = 1.76 \times 10^{-6}$

$\frac{B/V}{C/V^2} = \frac{-1.8 \times 10^{-4}}{1.76 \times 10^{-6}} = -102$

4. $\dfrac{\varepsilon_1}{kT} = \dfrac{3.15 \times 10^{-21}\,\text{J}}{1.38 \times 10^{-23}\,\text{J}\,\text{K}^{-1} \times 298\,\text{K}} = 0.766$

$\dfrac{\varepsilon_2}{kT} = \dfrac{4.5 \times 10^{-23}\,\text{J}}{1.38 \times 10^{-23}\,\text{J}\,\text{K}^{-1} \times 298\,\text{K}} = 0.0109$

$q_e = 5e^{-0/kT} + 3e_1^{-\varepsilon_1/kT} + e_2^{-\varepsilon_2/kT} = 5e^0 + 3e^{-0.766} + e^{-0.0109}$
$= 5 \times 1 + 3 \times 0.465 + 0.989 = 5 + 1.395 + 0.989 = 7.38$

5. $q_r = (2 \times 0 + 1)e^{-0(0+1)h^2/8\pi^2 IkT} + (2 \times 1 + 1)e^{-1(1+1)h^2/8\pi^2 IkT} + (2 \times 2 + 1)e^{-2(2+1)h^2/8\pi^2 IkT}$
$+ (2 \times 3 + 1)e^{-3(3+1)h^2/8\pi^2 IkT} + (2 \times 4 + 1)e^{-4(4+1)h^2/8\pi^2 IkT}$
$= e^0 + 3e^{-2h^2/8\pi^2 IkT} + 5e^{-6h^2/8\pi^2 IkT} + 7e^{-12h^2/8\pi^2 IkT} + 9e^{-20h^2/8\pi^2 IkT}$
$= 1 + 3e^{-h^2/4\pi^2 IkT} + 5e^{-3h^2/4\pi^2 IkT} + 7e^{-3h^2/2\pi^2 IkT} + 9e^{-5h^2/2\pi^2 IkT}$

Chapter 26

1. a. $\sin 48^\circ = 0.7431$
   b. $\cos 63^\circ = 0.4540$
   c. $\tan 57^\circ = 1.5399$
   d. $\sin(-32^\circ) = -0.5299$
   e. $\cos 171^\circ = -0.9877$

2. a. $\sin(\pi/3) = 0.8661$
   b. $\cos(3/2) = 0.0707$
   c. $\tan 2 = -2.1850$
   d. $\sin(-\pi/7) = -0.4339$
   e. $\cos(5\pi/4) = -0.7067$

3. $d = \dfrac{n\lambda}{2\sin\theta} = \dfrac{1 \times 154\,\text{pm}}{2 \times \sin 12^\circ} = \dfrac{154\,\text{pm}}{2 \times 0.2079} = \dfrac{154\,\text{pm}}{0.4158} = 370\,\text{pm}$

4. For $n = 1$, $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$, $\Psi(a/2) = 1$ (see Fig. 26.5)
   For $n = 2$, $\Psi(a/4) = 1$, $\Psi(a/2) = 0$, $\Psi(3a/4) = -1$ (see Fig. 26.6)
   For $n = 3$, $\Psi(a/6) = \Psi(5a/6) = 1$, $\Psi(a/3) = \Psi(2a/3) = 0$, $\Psi(a/2) = -1$ (see Fig. 26.7)

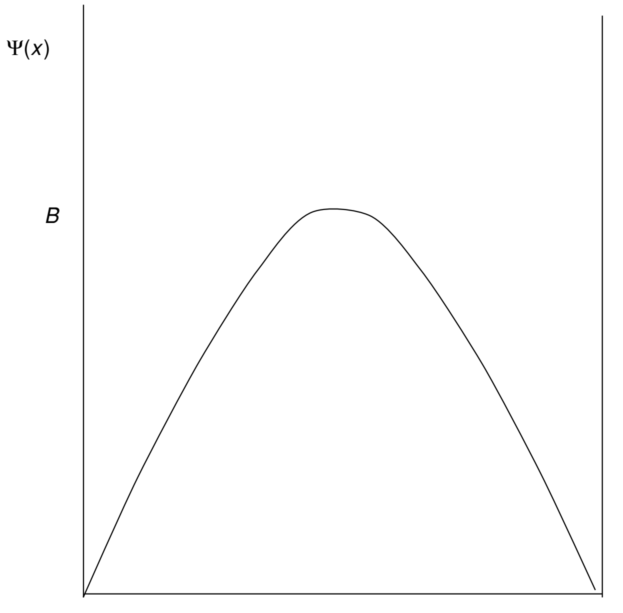


Figure 26.5 Graph of wavefunction Ψ against distance x for the particle in a box with n = 1

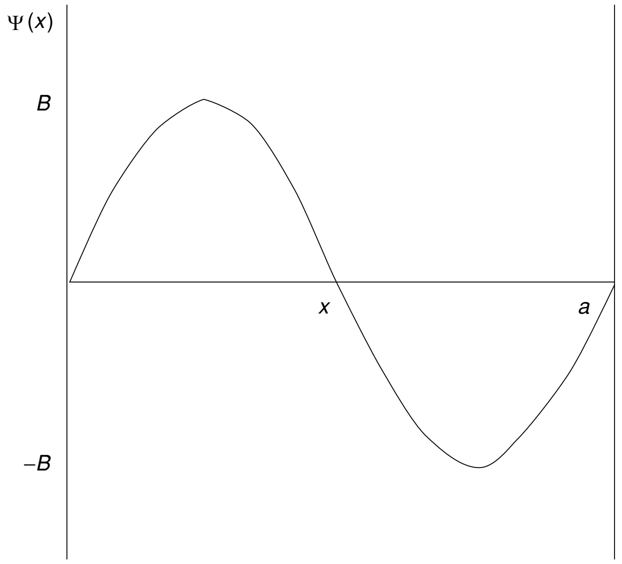


Figure 26.6 Graph of wavefunction Ψ against distance x for the particle in a box with n = 2

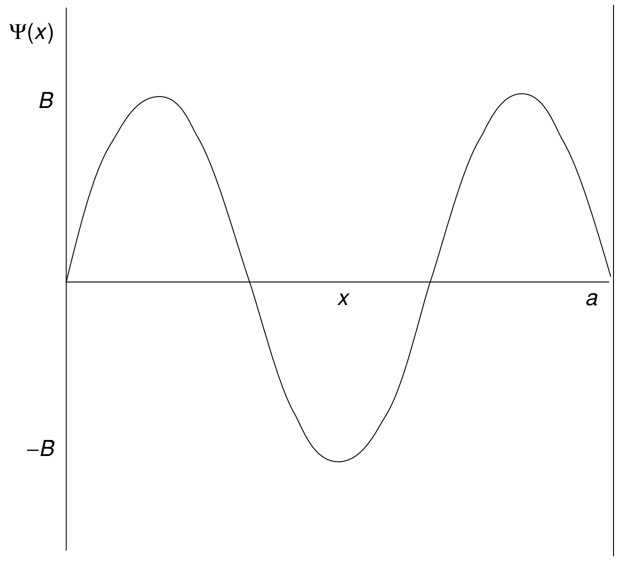


Figure 26.7 Graph of wavefunction Ψ against distance x for the particle in a box with n = 3

5. $x' = 4\cos 35^\circ - 7\sin 35^\circ = 4 \times 0.8192 - 7 \times 0.5736 = 3.2768 - 4.0152 = -0.7384$
   $y' = 4\sin 35^\circ + 7\cos 25^\circ = 4 \times 0.5736 + 7 \times 0.8192 = 2.2944 + 5.7344 = 8.0288$

6. $r^2 = 5 \times 10^3 \times (154\,\text{pm})^2 \left(\dfrac{1 - \cos 109.5^\circ}{1 + \cos 109.5^\circ}\right) = 5 \times 10^3 \times (154 \times 10^{-12}\,\text{m})^2 \left(\dfrac{1 - (-0.3338)}{1 + (-0.3338)}\right)$

   $= 5 \times 10^3 \times 2.372 \times 10^{-20}\,\text{m}^2 \left(\dfrac{1 + 0.3338}{1 - 0.3338}\right) = 1.186 \times 10^{-16}\,\text{m}^2 \times \dfrac{1.3338}{0.6662} = 2.374 \times 10^{-16}\,\text{m}^2$

   $r = \sqrt{(2.374 \times 10^{-16}\,\text{m}^2)} = 1.541 \times 10^{-8}\,\text{m}$

Chapter 27

1. a. $\theta = \sin^{-1} 0.734 = 47.2^\circ$
   b. $\theta = \cos^{-1}(-0.214) = 102^\circ$
   c. $\theta = \tan^{-1} 4.78 = 78.2^\circ$
   d. $\theta = \sin^{-1}(-0.200) = -11.5^\circ$
   e. $\theta = \tan^{-1}(-2.79) = -70.3^\circ$

2. a. $x = \sin^{-1} 0.457 = 0.475$ rad
   b. $x = \cos^{-1} 0.281 = 1.29$ rad
   c. $x = \tan^{-1} 10.71 = 1.48$ rad
   d. $x = \sin^{-1}(-0.842) = -1.00$ rad
   e. $x = \cos^{-1}(-0.821) = 2.53$ rad

3. a. $\sin x = 0.104 + 0.815 = 0.919$, $x = \sin^{-1} 0.919 = 66.8° = 1.17$ rad
   b. $\cos x = 0.817 - 0.421 = 0.396$, $x = \cos^{-1} 0.396 = 66.7° = 1.16$ rad
   c. $3x = \tan^{-1} 5.929 = 80.43°$ or 1.404 rad, $x = 80.43°/3 = 26.81°$ or 1.404 rad/3 = 0.468 rad
   d. $\sin 2x = 0.520 + 0.318 = 0.838$, $2x = \sin^{-1} 0.838 = 56.9°$ or 0.994 rad, $x = 56.9°/2 = 28.5°$ or 0.994 rad/2 = 0.497 rad
   e. $\cos 4x = 0.957 - 0.212 = 0.745$, $4x = \cos^{-1} 0.745 = 41.8°$ or 0.730 rad, $x = 41.8°/4 = 10.5°$ or 0.730 rad/4 = 0.183 rad

4. $\sin\theta = \dfrac{132 \text{ pm}}{2 \times 220 \text{ pm}} = \dfrac{132 \text{ pm}}{440 \text{ pm}} = 0.300$

   $\theta = \sin^{-1}\ 0.300 = 17.5°$

5. $\sin^2\theta = \dfrac{(136 \text{ pm})^2}{4 \times (313 \text{ pm})^2}\left(1^2 + 1^2 + 2^2\right) = \dfrac{18\,496}{4 \times 97\,969}(1 + 1 + 4) = \dfrac{18\,496 \times 6}{4 \times 97\,969} = \dfrac{110\,976}{391\,876} = 0.283$

   $\sin\theta = \sqrt{}0.283 = 0.532$

   $\theta = \sin^{-1}\ 0.532 = 32.1°$

6. $$\cos\theta = -\frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2 E}{z_A e\mu}$$
   $$= -\frac{4 \times 3.142 \times 8.85 \times 10^{-12}\text{ C}^2\text{ N}^{-1}\text{ m}^{-2} \times 1.5 \times (250 \text{ pm})^2 \times (-0.014 \times 10^{-18}\text{ J})}{2 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{ C} \times 2.50 \times 10^{-30}\text{ C m}}$$
   $$= -\frac{4 \times 3.142 \times 8.85 \times 10^{-12}\text{ C}^2\text{ N}^{-1}\text{ m}^{-2} \times 1.5 \times 6.25 \times 10^{-20}\text{ m}^2 \times 0.014 \times 10^{-18}\text{ N m}}{2 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{ C} \times 2.50 \times 10^{-30}\text{ C m}}$$
   $$= -\frac{1.460 \times 10^{-49}}{8.0 \times 10^{-49}} = 0.1825$$
   $$\theta = \cos^{-1}(-0.1825) = 100.5°$$

Chapter 28

1. a. $d = \sqrt{}[(1-4)^2 + (2-0)^2 + (3-7)^2] = \sqrt{}[(-3)^2 + 2^2 + (-4)^2] = \sqrt{}(9 + 4 + 16) = \sqrt{}29 = 5.4$
   b. $d = \sqrt{}[(2-(-4))^2 + (0-3)^2 + (4-(-2))^2] = \sqrt{}(6^2 + 3^2 + 6^2) = \sqrt{}(36 + 9 + 36) = \sqrt{}81 = 9$
   c. $d = \sqrt{}[(8-7)^2 + (-2-(-2))^2 + (-5-(-7))^2] = \sqrt{}[1^2 + 0^2 + (-2)^2] = \sqrt{}(1 + 0 + 4) = \sqrt{}5 = 2.2$

2. a. $r = \sqrt{}(1^2 + 2^2 + 3^2) = \sqrt{}(1 + 4 + 9) = \sqrt{}14 = 3.74$
   $\theta = \cos^{-1}\left(\frac{3}{3.74}\right) = \cos^{-1}\ 0.802 = 36.7°$
   $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{2}{1}\right) = \tan^{-1}\ 2 = 63.4°$
   b. $r = \sqrt{}(8^2 + 7^2 + 4^2) = \sqrt{}(64 + 49 + 16) = \sqrt{}129 = 11.4$
   $\theta = \cos^{-1}\left(\frac{4}{11.4}\right) = \cos^{-1}\ 0.351 = 69.5°$
   $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{7}{8}\right) = \tan^{-1}\ 0.875 = 41.2°$
   c. $r = \sqrt{}[(-1)^2 + 0^2 + (-9)^2] = \sqrt{}(1 + 81) = \sqrt{}82 = 9.1$
   $\theta = \cos^{-1}\left(\frac{-9}{9.06}\right) = \cos^{-1}\ (-0.993) = 173.2°$
   $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{0}{-1}\right) = \tan^{-1}\ 0 = 0.0°$

3. a. $x = r\sin\theta\cos\phi = 6 \times \sin\pi/2 \times \cos\pi = 6 \times 1 \times (-1) = -6$
   $y = r\sin\theta\sin\phi = 6 \times \sin\pi/2 \times \sin\pi = 6 \times 1 \times 0 = 0$
   $z = r\cos\theta = 6\cos\pi/2 = 6 \times 0 = 0$
   b. $x = r\sin\theta\cos\phi = 10\sin(-\pi/3)\cos 2\pi = 10 \times (-0.8660) \times 1 = -8.66$
   $y = r\sin\theta\sin\phi = 10\sin(-\pi/3)\sin 2\pi = 10 \times (-0.8660) \times 0 = 0$
   $z = r\cos\theta = 10 \times \cos(-\pi/3) = 10 \times 0.5 = 5$
   c. $x = r\sin\theta\cos\phi = 7.14 \times \sin(35°) \times \cos(-27°) = 7.14 \times 0.5736 \times 0.8910 = 3.65$
   $y = r\sin\theta\cos\phi = 7.14 \times \sin 35° \times \sin(-27°) = 7.14 \times 0.5736 \times (-0.4540) = -1.86$
   $z = r\cos\theta = 7.14\cos 35° = 7.14 \times 0.8192 = 5.85$

4. Interatomic distances:

	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C1	3.57	2.52	3.57	2.52	2.52	1.55	3.57
C2	—	2.52	5.05	2.52	4.37	2.96	5.05
C3	—	—	2.52	2.52	2.52	1.55	4.37
C4	—	—	—	4.37	2.52	2.96	6.18
C5	—	—	—	—	2.52	1.55	2.52
C6	—	—	—	—	—	1.55	2.52
C7	—	—	—	—	—	—	2.96

There are bonds C1–C7, C3–C7, C5–C7 and C6–C7.

5. $r = \frac{a_0}{2} = \frac{5.292 \times 10^{-11}\ \text{m}}{2} = 2.646 \times 10^{-11}\ \text{m}$
$x = r \sin\theta \cos\phi = 2.646 \times 10^{-11} \times \sin 45° \times \cos 45° = 2.646 \times 10^{-11} \times 0.7071 \times 0.7071 = 1.323 \times 10^{-11}$
$y = r \sin\theta \sin\phi = 2.646 \times 10^{-11} \times \sin 45° \times \sin 45° = 2.646 \times 10^{-11} \times 0.7071 \times 0.7071 = 1.323 \times 10^{-11}$
$z = r \cos\theta = 2.646 \times 10^{-11} \times \cos 45° = 2.646 \times 10^{-11} \times 0.7071 = 1.871 \times 10^{-11}$

6. $r = a_0 = 5.292 \times 10^{-11}\ \text{m}$
$x = r \sin\theta \cos\phi = 5.292 \times 10^{-11}\ \text{m} \times \sin 60° \times \cos(-30°)$
$= 5.292 \times 10^{-11} \times 0.8660 \times 0.8660 = 3.969 \times 10^{-11}$
$y = r \sin\theta \sin\phi = 5.292 \times 10^{-11} \times \sin 60° \times \sin(-30°)$
$= 5.292 \times 10^{-11} \times 0.8660 \times (-0.50) = -2.292 \times 10^{-11}$
$z = r \cos\theta = 5.292 \times 10^{-11} \times \cos 60° = 5.292 \times 10^{-11} \times 0.50 = 2.646 \times 10^{-11}$

Chapter 29

1. a. $|3\mathbf{i} + 8\mathbf{j} + 9\mathbf{k}| = \surd(3^2 + 8^2 + 9^2) = \surd(9 + 64 + 81) = \surd 154 = 12.4$
   b. $|5\mathbf{i} - 8\mathbf{j} + 8\mathbf{k}| = \surd(5^2 + 8^2 + 8^2) = \surd(25 + 64 + 64) = \surd 153 = 12.4$
   c. $|-2\mathbf{i} + 9\mathbf{j} - 4\mathbf{k}| = \surd(2^2 + 9^2 + 4^2) = \surd(4 + 81 + 16) = \surd 101 = 10.0$

2. a. $(5 + 3)\mathbf{i} + (6 + 6)\mathbf{j} + (9 + 2)\mathbf{k} = 8\mathbf{i} + 12\mathbf{j} + 11\mathbf{k}$
   b. $(2 + 5)\mathbf{i} + (-6 + 0)\mathbf{j} + (9 - 8)\mathbf{k} = 7\mathbf{i} - 6\mathbf{j} + \mathbf{k}$
   c. $(9 + 5)\mathbf{i} + (2 - 3)\mathbf{j} + (-2 + 8)\mathbf{k} = 14\mathbf{i} - \mathbf{j} + 6\mathbf{k}$

3. a. $(5 - 3)\mathbf{i} + (6 - 6)\mathbf{j} + (9 - 2)\mathbf{k} = 2\mathbf{i} + 7\mathbf{k}$
   b. $(2 - 5)\mathbf{i} + (-6 - 0)\mathbf{j} + (9 - (-8))\mathbf{k} = -3\mathbf{i} - 6\mathbf{j} + 17\mathbf{k}$
   c. $(9 - 5)\mathbf{i} + (2 - (-3))\mathbf{j} + (-2 - 8)\mathbf{k} = 4\mathbf{i} + 5\mathbf{j} - 10\mathbf{k}$

4. a. $|2\mathbf{i} + 6\mathbf{j} - 9\mathbf{k}| = \surd(2^2 + 6^2 + 9^2) = \surd(4 + 36 + 81) = \surd 121 = 11$
   $\hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{11}(2\mathbf{i} + 6\mathbf{j} - 9\mathbf{k}) = 0.18\mathbf{i} + 0.54\mathbf{j} - 0.81\mathbf{k}$
   b. $|5\mathbf{i} - 8\mathbf{j} + 7\mathbf{k}| = \surd(5^2 + 8^2 + 7^2) = \surd(25 + 64 + 49) = \surd 138 = 11.7$
   $\hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{11.7}(5\mathbf{i} - 8\mathbf{j} + 7\mathbf{k}) = 0.43\mathbf{i} - 0.68\mathbf{j} + 0.60\mathbf{k}$
   c. $|2\mathbf{i} + \mathbf{j} - 6\mathbf{k}| = \surd(2^2 + 1^2 + 6^2) = \surd(4 + 1 + 36) = \surd 41 = 6.4$
   $\hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{6.4}(2\mathbf{i} + \mathbf{j} - 6\mathbf{k}) = 0.31\mathbf{i} + 0.16\mathbf{j} - 0.94\mathbf{k}$

5. $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = (x_2 - x_1)\mathbf{i} + (y_2 - y_1)\mathbf{j} + (z_2 - z_1)\mathbf{k}$

   $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| = \surd[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2]$

6. $\mathbf{a} = |\mathbf{a}|\mathbf{i},\ \mathbf{b} = |\mathbf{b}|\mathbf{j},\ \mathbf{c} = |\mathbf{c}|\mathbf{k};\ \mathbf{T} = n_1|\mathbf{a}|\mathbf{i} + n_2|\mathbf{b}|\mathbf{j} + n_3|\mathbf{c}|\mathbf{k}$

Chapter 30

1. a. $2\mathbf{a} = 2(3\mathbf{i} + \mathbf{j} - 2\mathbf{k}) = 6\mathbf{i} + 2\mathbf{j} - 4\mathbf{k}$
   b. $3\mathbf{b} = 3(5\mathbf{i} - 2\mathbf{j} + 3\mathbf{k}) = 15\mathbf{i} - 6\mathbf{j} + 9\mathbf{k}$
   c. $4.5\mathbf{c} = 4.5(0.7\mathbf{i} + 3.4\mathbf{j} + 2.1\mathbf{k}) = 3.2\mathbf{i} + 15\mathbf{j} + 9.5\mathbf{k}$

2. a. $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 3\mathbf{i} \cdot (-\mathbf{i}) + 2\mathbf{j} \cdot (-2\mathbf{j}) + 4\mathbf{k} \cdot 3\mathbf{k} = -3 - 4 + 12 = 5$
   b. $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 3\mathbf{i} \cdot (-8\mathbf{i}) + (-4\mathbf{j}) \cdot 6\mathbf{j} + (-5\mathbf{k}) \cdot 3\mathbf{k} = -24 - 24 - 15 = -63$
   c. $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0\mathbf{i} \cdot 6\mathbf{i} + 8\mathbf{j} \cdot 4\mathbf{j} + (-7\mathbf{k}) \cdot (-5\mathbf{k}) = 0 + 32 + 35 = 67$

3. a. $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = 3\mathbf{i} \times (-2\mathbf{j}) + 3\mathbf{i} \times 3\mathbf{k} + 2\mathbf{j} \times (-\mathbf{i}) + 2\mathbf{j} \times 3\mathbf{k} + 4\mathbf{k} \times (-\mathbf{i}) + 4\mathbf{k} \times (-2\mathbf{j})$
$= -6(\mathbf{i} \times \mathbf{j}) + 9(\mathbf{i} \times \mathbf{k}) - 2(\mathbf{j} \times \mathbf{i}) + 6(\mathbf{j} \times \mathbf{k}) - 4(\mathbf{k} \times \mathbf{i}) - 8(\mathbf{k} \times \mathbf{j})$
$= -6\mathbf{k} + 9(-\mathbf{j}) - 2(-\mathbf{k}) + 6\mathbf{i} - 4\mathbf{j} - 8(-\mathbf{i}) = 14\mathbf{i} - 13\mathbf{j} - 4\mathbf{k}$
b. $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = 3\mathbf{i} \times 6\mathbf{j} + 3\mathbf{i} \times 3\mathbf{k} - 4\mathbf{j} \times (-8\mathbf{i}) - 4\mathbf{j} \times 3\mathbf{k} - 5\mathbf{k} \times (-8\mathbf{i}) - 5\mathbf{k} \times 6\mathbf{j}$
$= 18(\mathbf{i} \times \mathbf{j}) + 9(\mathbf{i} \times \mathbf{k}) + 32(\mathbf{j} \times \mathbf{i}) - 12(\mathbf{j} \times \mathbf{k}) + 40(\mathbf{k} \times \mathbf{i}) - 30(\mathbf{k} \times \mathbf{j})$
$= 18\mathbf{k} - 9\mathbf{j} - 32\mathbf{k} - 12\mathbf{i} + 40\mathbf{j} + 30\mathbf{i} = 18\mathbf{i} + 31\mathbf{j} - 14\mathbf{k}$
c. $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = 8\mathbf{j} \times 6\mathbf{i} + 8\mathbf{j} \times (-5\mathbf{k}) - 7\mathbf{k} \times 6\mathbf{i} - 7\mathbf{k} \times 4\mathbf{j}$
$= 48(\mathbf{j} \times \mathbf{i}) - 40(\mathbf{j} \times \mathbf{k}) - 42(\mathbf{k} \times \mathbf{i}) - 28(\mathbf{k} \times \mathbf{j})$
$= -48\mathbf{k} - 40\mathbf{i} - 42\mathbf{j} + 28\mathbf{i} = -12\mathbf{i} - 42\mathbf{j} - 48\mathbf{k}$

4. $\cos\theta = \dfrac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}|\,|\mathbf{b}|} = \dfrac{3.62}{2.14 \times 5.19} = \dfrac{3.62}{11.11} = 0.326, \theta = \cos^{-1} 0.326 = 71.0^\circ$

5. $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -|\boldsymbol{\mu}||\boldsymbol{B}|\cos\theta = -9.274 \times 10^{-24}\ \text{J T}^{-1} \times 2.0\ \text{T} \times \cos 30^\circ$
$= -9.274 \times 10^{-24} \times 2.0 \times 0.8660\ \text{J} = -1.6 \times 10^{-23}\ \text{J}$

6. $\mathbf{L} = m(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) = 9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg}\ (5.292 \times 10^{-11}\ m\ \mathbf{i} \times 6 \times 10^6\ \text{m s}^{-1}\mathbf{j})$
$= 9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg} \times 5.292 \times 10^{-11}\ \text{m} \times 6 \times 10^6\ \text{m s}^{-1}(\mathbf{i} \times \mathbf{j})$
$= (2.892 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1})\mathbf{k}$

Chapter 31

1. a. $a = 2, b = 3$
b. $a = 3, b = -6$
c. $a = 4, b = 7$
d. $a = 5, b = -9$
e. $a = x, b = y$

2. a. $2 - 3i$
b. $3 + 6i$
c. $4 - 7i$
d. $5 + 9i$
e. $x - iy$

3. $F(hkl) = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} = f_1 e^{i2\pi(hx_1+ky_1+lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2+ky_2+lz_2)} + f_3 e^{i2\pi(hx_3+ky_3+lz_3)}$
$= f_1[\cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + i \sin 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)] + f_2[\cos 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)$
$+ i \sin 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)] + f_3[\cos 2\pi(hx_3 + ky_3 + lz_3) + i \sin 2\pi(hx_3 + ky_3 + lz_3)]$
$= [f_1 \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + f_2 \cos 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2) + f_3 \cos 2\pi(hx_3 + ky_3 + lz_3)]$
$+i[f_1 \sin 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + f_2 \sin 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2) + f_3 \sin 2\pi(hx_3 + ky_3 + lz_3)]$

4. $\Psi = R + iI, \Psi^* = R - iI, \Psi^*\Psi = (R + iI)(R - iI) = R^2 - RiI + Ri - i^2I^2 = R^2 - (-1)I^2$
$= R^2 + I^2$, i.e. no imaginary part because i does not appear.

5. $\Psi_{2p_x} = Ae^{-r/2a_0} r \sin\theta(\cos\phi + i \sin\phi),\ \Psi_{2p_y} = Ae^{-r/2a_0} r \sin\theta(\cos\phi - i \sin\phi)$
$\Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} = Ae^{-r/2a_0} r \sin\theta(\cos\phi + \cos\phi + i \sin\phi - i \sin\phi) = 2Ae^{-r/2a_0} r \sin\theta \cos\phi$

Chapter 32

1. a. $m = 6 \times (-4) = -24$
b. $m = 6 \times 0 = 0$
c. $m = 6 \times 2 = 12$
d. $m = 6 \times (-0.5) = -3.0$
e. $m = 6 \times 2.42 = 14.5$

2. a. $m = 21 \times (-5)^2 - 6 \times (-5) = 21 \times 25 + 30 = 525 + 30 = 555$
b. $m = 21 \times 0^2 - 6 \times 0 = 0$
c. $m = 21 \times 7^2 - 6 \times 7 = 21 \times 49 - 42 = 1029 - 42 = 987$
d. $m = 21 \times (-3.6)^2 - 6 \times (-3.6) = 21 \times 12.96 + 21.6 = 272.2 + 21.6 = 294$
e. $m = 21 \times 7.41^2 - 6 \times 7.41 = 21 \times 54.91 - 44.46 = 1153.11 - 44.46 = 1108$

3. $m = \dfrac{\mathrm{d}(\ln K)}{\mathrm{d}T} = -\dfrac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} = -\dfrac{(-119.7 \times 10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}})}{8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \times (298\ \mathrm{K})^2} = 0.162\ \mathrm{K^{-1}}$

4. $m = \dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \dfrac{25 \times 10^3\ \mathrm{Pa} \times 3.142 \times (5 \times 10^{-3}\ \mathrm{m})^4}{8 \times 9.33 \times 10^{-6}\ \mathrm{kg\ m^{-1}\ s^{-1}} \times 10 \times 10^{-2}\ \mathrm{m}}$
$= \dfrac{4.909 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3\ s^{-2}}}{7.464 \times 10^{-6}\ \mathrm{s^{-1}}} = 6.57\ \mathrm{m^3\ s^{-1}}$

5. $m = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -kc^2 = -0.775\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}} \times (0.05\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})^2$
$= -0.775\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}} \times 2.5 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol^2\ dm^{-6}} = -1.94 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}$

Chapter 33

1. $\dfrac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = 3 \times 5^{5-1} - 4 \times 3x^{3-1} + 2 \times 1 \times x^{1-0} = 3 \times 5x^4 - 4 \times 3x^2 + 2 \times x^0 = 15x^4 - 12x^2 + 2$

2. $\dfrac{\mathrm{d}g(y)}{\mathrm{d}y} = 2 \times 4y^{4-1} + 3 \times 3y^{3-1} - 5 \times 2y^{2-1} - 1 \times y^{1-0} = 8y^3 + 9y^2 - 10y - 1$

3. $\dfrac{\mathrm{d}H_4(\xi)}{\mathrm{d}\xi} = 0 - 48 \times 2\xi^{2-1} + 16 \times \xi^{4-1} = -96\xi + 64\xi^3$

4. $\dfrac{\mathrm{d}L_3(\rho)}{\mathrm{d}\rho} = 0 - 18 \times 1 \times \rho^{1-0} + 9 \times 2\rho^{2-1} - 3\rho^{3-1} = -18 + 18\rho - 3\rho^2$

5. $\dfrac{\mathrm{d}P_3(z)}{\mathrm{d}z} = \dfrac{5}{2} \times 3z^{3-1} - \dfrac{3}{2} \times 1 \times z^{1-0} = \dfrac{15}{2}z^2 - \dfrac{3}{2}$

6. $\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = V_0(0 + 4.2 \times 10^{-4} \times 1 \times T^{1-0} + 1.67 \times 10^{-6} \times 2T^{2-1}) = V_0(4.2 \times 10^{-4} + 3.34 \times 10^{-6}T)$
At 350 K, $\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = V_0(4.2 \times 10^{-4} + 3.34 \times 10^{-6} \times 350\ \mathrm{K}) = V_0(4.2 \times 10^{-4} + 11.7 \times 10^{-4}\ \mathrm{K}) = 1.59 \times 10^{-3}\ \mathrm{K}V_0$

Chapter 34

1. a. $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\ln 3x) = \dfrac{1}{x}$

b. $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(e^{-5x}) = -5e^{-5x}$

c. $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[\sin(4x-7)] = 4\cos(4x-7)$

d. $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\log 7x - \cos 2x) = \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\dfrac{\ln 7x}{2.303} - \cos 2x\right) = \dfrac{1}{2.303\,x} - (-2\sin 2x) = \dfrac{1}{2.303x} + 2\sin 2x$

e. $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[e^{-x} + \sin(3x+2) + \ln 9x] = -e^{-x} + 3\cos(3x+2) + \dfrac{1}{x}$

2. $\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I} = -Az_+z_-I^{1/2}$
$\dfrac{\mathrm{d}\log\gamma_{\pm}}{\mathrm{d}I} = -Az_+z_-\left(\dfrac{1}{2}I^{-1/2}\right) = \dfrac{-\frac{1}{2}Az_+z_-}{I^{1/2}} = -\dfrac{Az_+z_-}{2\sqrt{I}}$

3. $\lambda = \dfrac{2\mathrm{d}}{n}\sin\theta,\ \dfrac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\theta} = \dfrac{2\mathrm{d}}{n}\cos\theta$

4. $\ln k = \ln A - \dfrac{E_a}{RT} = \ln A - \dfrac{E_a}{R}T^{-1},\ \dfrac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = -\dfrac{E_a}{R}(-T^{-2}) = \dfrac{E_a}{RT^2}$

5. $\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = c_0(-ke^{-kt}) = -kc_0e^{-kt}$

Chapter 35

1. a. $\dfrac{d}{dx}(4x^5) = 4 \times 5x^{5-1} = 20x^4$

b. $\dfrac{d}{dx}(x^3 - x^2 + x - 9) = 3x^2 - 2x + 1$

c. $\dfrac{d}{dx}(3\ln x - 4\sin 2x) = \dfrac{3}{x} - 4 \times 2\cos 2x = \dfrac{3}{x} - 8\cos 2x$

d. $\dfrac{d}{dx}(6x - e^{-3x} + \ln 5x) = 6 - (-3)e^{-3x} + \dfrac{1}{x} = 6 + 3e^{-3x} + \dfrac{1}{x}$

e. $\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{5}{x^3} - 2x + \ln 8x\right) = \dfrac{d}{dx}(5x^{-3} - 2x + \ln 8x) = 5 \times (-3x^{-4}) - 2 + \dfrac{1}{x} = -15x^{-4} - 2 + \dfrac{1}{x}$

$= -\dfrac{15}{x^4} - 2 + \dfrac{1}{x}$

2. a. $\dfrac{d}{dx}(x\ln x) = \ln x\dfrac{d}{dx}(x) + x\dfrac{d}{dx}(\ln x) = \ln x \times 1 + x \times \dfrac{1}{x} = \ln x + 1$

b. $\dfrac{d}{dx}(x^2e^{-2x}) = e^{-2x}\dfrac{d}{dx}(x^2) + x^2\dfrac{d}{dx}(e^{-2x}) = e^{-2x} \times 2x + x^2 \times (-2e^{-2x}) = 2xe^{-2x} - 2x^2e^{-2x}$

$= 2xe^{-2x}(1 - x)$

c. $\dfrac{d}{dx}(3x\sin 2x) = 3\left[\sin 2x\dfrac{d}{dx}(x) + x\dfrac{d}{dx}(\sin 2x)\right] = 3(\sin 2x \times 1 + x \times 2\cos 2x) = 3(\sin 2x + 2x\cos 2x)$

d. $\dfrac{d}{dx}(4xe^x + x) = 4\left[e^x\dfrac{d}{dx}(x) + x\dfrac{d}{dx}(e^x)\right] + \dfrac{d}{dx}(x) = 4(e^x \times 1 + xe^x) + 1 = 4e^x + 4xe^x + 1$

e. $\dfrac{d}{dx}(7x^2\cos 4x + xe^x) = 7\left[\cos 4x\dfrac{d}{dx}(x^2) + x^2\dfrac{d}{dx}(\cos 4x)\right] + \left[e^x\dfrac{d}{dx}(x) + x\dfrac{d}{dx}(e^x)\right]$

$= 7\left[2x\cos 4x + x^2(-4\sin 4x)\right] + (e^x \times 1 + xe^x) = 14x\cos 4x - 28x^2\sin 4x + e^x + xe^x$

3. a. $\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{x}{\ln x}\right) = \dfrac{\ln x\frac{d}{dx}(x) - x\frac{d}{dx}(\ln x)}{(\ln x)^2} = \dfrac{\ln x \times 1 - x \times \frac{1}{x}}{(\ln x)^2} = \dfrac{\ln x - 1}{(\ln x)^2}$

b. $\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\sin x}{x^2}\right) = \dfrac{x^2\frac{d}{dx}(\sin x) - \sin x\frac{d}{dx}(x^2)}{(x^2)^2} = \dfrac{x^2\cos x - \sin x \times 2x}{x^4} = \dfrac{x^2\cos x - 2x\sin x}{x^4}$

$= \dfrac{x\cos x - 2\sin x}{x^3}$

c. $\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{e^x}{\ln 2x}\right) = \dfrac{\ln 2x\frac{d}{dx}(e^x) - e^x\frac{d}{dx}(\ln 2x)}{(\ln 2x)^2} = \dfrac{\ln 2x \times e^x - e^x \times \frac{1}{x}}{(\ln 2x)^2} = \dfrac{e^x\ln 2x - \frac{e^x}{x}}{(\ln 2x)^2} = \dfrac{e^x}{\ln 2x} - \dfrac{e^x}{x(\ln 2x)^2}$

d. $\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\sin x}{\cos 3x}\right) = \dfrac{\cos 3x\frac{d}{dx}(\sin x) - \sin x\frac{d}{dx}(\cos 3x)}{(\cos 3x)^2} = \dfrac{\cos 3x \times \cos x - \sin x \times (-3\sin 3x)}{(\cos 3x)^2}$

$= \dfrac{\cos x\cos 3x + 3\sin x\sin 3x}{(\cos 3x)^2}$

e. $\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{x\ln x}{\sin x}\right) = \dfrac{\sin x\frac{d}{dx}(x\ln x) - x\ln x\frac{d}{dx}(\sin x)}{\sin^2 x} = \dfrac{\sin x\left[\ln x\frac{d}{dx}(x) + x\frac{d}{dx}(\ln x)\right] - x\ln x\cos x}{\sin^2 x}$

$= \dfrac{\sin x\left[\ln x \times 1 + x \times \frac{1}{x}\right] - x\ln x\cos x}{\sin^2 x} = \dfrac{\sin x\,[\ln x + 1] - x\ln x\cos x}{\sin^2 x}$

$= \dfrac{\sin x\ln x + \sin x - x\ln x\cos x}{\sin^2 x}$

4. Setting $x = \Lambda/\Lambda_0$ gives $K = cx/(1 - x)$.

$$\frac{dK}{dx} = \frac{c\left[(1-x)\frac{d}{dx}(x) - x\frac{d}{dx}(1-x)\right]}{(1-x)^2} = \frac{c\,[(1-x) \times 1 - x \times (-1)]}{(1-x)^2} = \frac{c(1-x+x)}{(1-x)^2} = \frac{c}{(1-x)^2}$$

so that

$$\frac{dK}{d(\Lambda/\Lambda_0)} = \frac{c}{\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^2}$$

5. $\dfrac{d}{dn_i}(n_i \ln n_i - n_i) = \ln n_i \dfrac{d}{dn_i}(n_i) - n_i \dfrac{d}{dn_i}(\ln n_i) - \dfrac{d}{dn_i}(n_i) = \ln n_i \times 1 + n_i \times \dfrac{1}{n_i} - 1 = \ln n_i + 1 - 1 = \ln n_i$

Chapter 36

1. a. $\dfrac{df(x)}{dx} = 12x^2 - 6x + 1,\ \dfrac{d^2 f(x)}{dx^2} = 24x - 6$

   b. $\dfrac{df(x)}{dx} = 24x^3 - 6x,\ \dfrac{d^2 f(x)}{dx^2} = 72x^2 - 6$

   c. $\dfrac{df(x)}{dx} = 18x + 3,\ \dfrac{d^2 f(x)}{dx^2} = 18$

2. a. $\dfrac{dg(y)}{dy} = \dfrac{1}{y} = y^{-1},\ \dfrac{d^2 g(y)}{dy^2} = -y^{-2} = -\dfrac{1}{y^2}$

   b. $\dfrac{dg(y)}{dy} = (-4) \times (2)e^{-4y} = -8e^{-4y},\ \dfrac{d^2 g(y)}{dy^2} = -8 \times (-4e^{-4y}) = 32e^{-4y}$

   c. $\dfrac{dg(y)}{dy} = \dfrac{1}{y} + 2e^{2y} = y^{-1} + 2e^{2y},\ \dfrac{d^2 g(y)}{dy^2} = -y^{-2} + 2 \times 2e^{2y} = -\dfrac{1}{y^2} + 4e^{2y}$

3. a. $\dfrac{dh(z)}{dz} = 3\cos 3z,\ \dfrac{d^2 h(z)}{dz^2} = 3(-3\sin 3z) = -9\sin 3z$

   b. $\dfrac{dh(z)}{dz} = -4\sin(4z + 1),\ \dfrac{d^2 h(z)}{dz^2} = -4[4\cos(4z + 1)] = -16\cos(4z + 1)$

   c. $\dfrac{dh(z)}{dz} = 2\cos 2z - 2\sin 2z,\ \dfrac{d^2 h(z)}{dz^2} = 2(-2\sin 2z) - 2(2\cos 2z) = -4\sin 2z - 4\cos 2z$

4. $\dfrac{d\Psi}{dr} = \left(\dfrac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\dfrac{d}{dr}\left(e^{-r/a_0}\right) = \left(\dfrac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(-\dfrac{1}{a_0}\right)e^{-r/a_0} = -\left(\dfrac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}e^{-r/a_0}$

   $\dfrac{d^2\Psi}{dr^2} = -\left(\dfrac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}\dfrac{d}{dr}\left(e^{-r/a_0}\right) = -\left(\dfrac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}\left(-\dfrac{1}{a_0}\right)e^{-r/a_0}$

   $= \left(\dfrac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{7/2}e^{-r/a_0}$

5. $\dfrac{dV}{dn} = b + \dfrac{3}{2}cn^{1/2} + 2en,\ \dfrac{d^2 V}{dn^2} = \dfrac{3}{4}cn^{-1/2} + 2e = \dfrac{3c}{4\sqrt{n}} + 2e$

   When $n = 0.25$ mol,

   $\dfrac{d^2 V}{dn^2} = \dfrac{3 \times 1.7738\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}}{4 \times (0.25\ \text{mol})^{1/2}} + 2 \times 0.1194\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-2} = (2.6607 + 0.2388)\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-2} = 2.8995\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-2}$

Chapter 37

1. $\dfrac{df(x)}{dx} = 6x - 6 = 6(x - 1) = 0,\ x = 1$

2. $\dfrac{dg(y)}{dy} = \dfrac{1}{y} - 4y = 0,\ \dfrac{1}{y} = 4y,\ 4y^2 = 1,\ y^2 = \dfrac{1}{4},\ y = \pm\dfrac{1}{2}$

3. $\dfrac{df(x)}{dx} = 12x^2 - 12x = 12x(x-1) = 0,\ x = 0 \text{ or } x = 1.\ \dfrac{d^2f(x)}{dx^2} = 24x - 12.$

When $x = 0$, $\dfrac{d^2f(x)}{dx^2} = -12$, i.e. maximum; when $x = 1$, $\dfrac{d^2f(x)}{dx^2} = 12$, i.e. minimum.

4. $\dfrac{df(x)}{dx} = 3\cos(3x-5) = 0$

$3x - 5 = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2, 7\pi/2$; $3x - 5 = 1.571, 4.713, 7.855, 10.997$; $3x = 6.571, 9.713, 12.855, 15.997$; $x = 2.190, 3.238, 4.285, 5.332$

5. $V(r) = -Ar^{-1} + Br^{-6},\ \dfrac{dV(r)}{dr} = Ar^{-2} + -6Br^{-7} = \dfrac{A}{r^2} - \dfrac{6B}{r^7} = \dfrac{1}{r^2}\left(A - \dfrac{6B}{r^5}\right),$

$\dfrac{dV(r)}{dr} = 0 \text{ when } \dfrac{6B}{r^5} = A,\ r^5 = \dfrac{6B}{A}$

$$\frac{d^2V(r)}{dr^2} = -2Ar^{-3} + 42Br^{-8} = -\frac{2A}{r^3} + \frac{42B}{r^8} = \frac{1}{r^3}\left(-2A + \frac{42B}{r^5}\right)$$

$$= \frac{1}{r^3}\left(-2A + \frac{42B}{6B} \times A\right) = \frac{1}{r^3}(-2A + 7A) = \frac{5A}{r^3}$$

Since this is positive, the stationary point is a minimum.

6. $\dfrac{dE}{dZ} = \dfrac{e^2}{a_0}\left(2Z - \dfrac{27}{8}\right) = 0,\ 2Z = \dfrac{27}{8},\ Z = \dfrac{27}{16}$

$\dfrac{d^2E}{dZ^2} = \dfrac{e^2}{a_0} \times 2$

Since this is positive, the stationary point is a minimum.

$$E = \frac{e^2}{a_0}\left[\left(\frac{27}{16}\right)^2 - \left(\frac{27}{8} \times \frac{27}{16}\right)\right] = \frac{e^2}{a_0}(2.848 - 5.695) = -2.847\frac{e^2}{a_0}$$

Chapter 38

1. $f(x, y) = (5y)x^2 - (3y)x - (4y^2)x,\ \left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 10xy - 3y - 4y^2$

$f(x, y) = (5x^2)y - (3x)y - (4x)y^2,\ \left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 5x^2 - 3x - 8xy$

2. $g(x, y) = x^2 + \ln x - \ln y,\ \left(\dfrac{\partial g}{\partial x}\right)_y = 2x + \dfrac{1}{x},\ \left(\dfrac{\partial g}{\partial y}\right)_x = -\dfrac{1}{y}$

3. $\left(\dfrac{\partial h}{\partial r}\right)_s = -e^{-r} + \cos(r + 2s),\ \left(\dfrac{\partial h}{\partial s}\right)_r = 2\cos(r + 2s)$

4. $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \dfrac{nR}{V},\ \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\dfrac{nRT}{V^2}$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}dT - \frac{nRT}{V^2}dV$$

5. $\left(\dfrac{\partial \Delta S}{\partial x_1}\right)_{x_2} = -R\left(\ln x_1 + \dfrac{1}{x_1} \times x_1\right) = -R(\ln x_1 + 1),\ \left(\dfrac{\partial \Delta S}{\partial x_2}\right)_{x_1} = -R(\ln x_2 + 1)$

$$d\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial x_1}\right)dx_1 + \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial x_2}\right)dx_2 = -R(\ln x_1 + 1)\,dx_1 - R(\ln x_2 + 1)\,dx_2$$

Chapter 39

1. $\int_1^4 x^3 \mathrm{d}x = \left[\frac{x^4}{4}\right]_1^4 = \frac{4^4 - 1^4}{4} = \frac{256-1}{4} = \frac{255}{4}$

2. $\int_{-2}^{2} \frac{1}{x^2}\mathrm{d}x = \left[-\frac{1}{x}\right]_{-2}^{2} = -\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{-2}\right) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$

3. $\int_0^{2\pi} \sin 2x \, \mathrm{d}x = \left[-\frac{1}{2}\cos 2x\right]_0^{2\pi} = \left[-\frac{1}{2}\cos 4\pi\right] - \left[-\frac{1}{2}\cos 0\right] = \left[-\frac{1}{2}\times 1\right] - \left[-\frac{1}{2}\times 1\right] = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$

4. $\int_{c_0}^{c} \mathrm{d}c = -k\int_0^t \mathrm{d}t,\ [c]_{c_0}^{c} = -k\,[t]_0^t,\ c - c_0 = -k(t-0),\ c - c_0 = -kt$

5. $\int_{p_0}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = [\ln p]_{p_0}^{p} = \ln p - \ln p_0 = \ln\left(\frac{p}{p_0}\right),\ \int_0^z \mathrm{d}z = [z]_0^z = z - 0 = z$

   $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{mgz}{RT}$

Chapter 40

1. a. $\int x^9 \mathrm{d}x = \frac{x^{10}}{10} + C$

   b. $\int 3x^{-6}\mathrm{d}x = \frac{3x^{-5}}{-5} + C = -\frac{3}{5x^5} + C$

   c. $\int \frac{2}{3x}\mathrm{d}x = \frac{2}{3}\int \frac{\mathrm{d}x}{x} = \frac{2}{3}\ln x + C$

   d. $\int 2e^{-5x}\mathrm{d}x = \frac{2e^{-5x}}{-5} + C = -\frac{2}{5e^{5x}} + C$

   e. $\int \cos 3x \, \mathrm{d}x = \frac{\sin 3x}{3} + C$

2. a. $\int_0^6 (5x^3 - 2x^2 + x + 6)\,\mathrm{d}x = \left[\frac{5x^4}{4} - \frac{2x^3}{3} + \frac{x^2}{2} + 6x\right]_0^6$

   $= \left[\frac{5\times 6^4}{4} - \frac{2\times 6^3}{3} + \frac{6^2}{2} + 6\times 6\right] - [0] = \frac{5\times 1296}{4} - \frac{2\times 216}{3} + \frac{36}{2} + 36$

   $= 1620 - 144 + 18 + 36 = 1530$

   b. $\int_{-1}^{3} (x^2 - 2x + 1)\,\mathrm{d}x = \left[\frac{x^3}{3} - \frac{2x^2}{2} + x\right]_{-1}^{3} = \left[\frac{x^3}{3} - x^2 + x\right]_{-1}^{3}$

   $= \left[\frac{3^3}{3} - 3^2 + 3\right] - \left[\frac{(-1)^3}{3} - (-1)^2 + (-1)\right] = [9 - 9 + 3] - \left[-\frac{1}{3} - 1 - 1\right] = 3 + \frac{1}{3} + 2 = 5 + \frac{1}{3} = \frac{16}{3}$

   c. $\int_{-4}^{0} (3x^4 - 4x^2 - 7)\,\mathrm{d}x = \left[\frac{3x^5}{5} - \frac{4x^3}{3} - 7x\right]_{-4}^{0}$

   $= [0] - \left[\frac{3\times(-4)^5}{5} - \frac{4\times(-4)^3}{3} - 7\times(-4)\right] = 0 - \left[\frac{-3\times 1024}{5} + \frac{256}{3} + 28\right]$

   $= -\left[-\frac{3072}{5} + \frac{256}{3} + 28\right] = -\left[\frac{-9216 + 1280 + 420}{15}\right] = \frac{7516}{15} = 501$

3. a. $\int_1^5 \frac{1}{2x}\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\int_1^5 \frac{\mathrm{d}x}{x} = \frac{1}{2}[\ln x]_1^5 = \frac{1}{2}[1.609 - 0] = 0.805$

   b. $\int_0^1 e^{3x}\mathrm{d}x = \left[\frac{e^{3x}}{3}\right]_0^1 = \frac{e^3}{3} - \frac{e^0}{3} = \frac{20.08}{3} - \frac{1}{3} = \frac{19.08}{3} = 6.36$

c. $\int_0^{\pi} \sin 4x \, dx = \left[\frac{-\cos 4x}{4}\right]_0^{\pi} = \left[\frac{-\cos 4\pi}{4}\right] - \left[\frac{-\cos 0}{4}\right] = -\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = 0$

4. $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + cT^{-2}\right) dT = \left[aT + \frac{bT^2}{2} + \frac{cT^{-1}}{-1}\right]_{T_1}^{T_2} = \left[aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$

$= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) - \frac{c}{T_2 - T_1}$

$= 28.58\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \times (318 - 298)\,\text{K} + \frac{3.76 \times 10^{-3}\,\text{J K}^{-2}\,\text{mol}^{-1}}{2} \times (318^2 - 298^2)\,\text{K}^2 + \frac{5.0 \times 10^4\,\text{J K mol}^{-1}}{(318 - 298)\,\text{K}}$

$= 28.58 \times 20\,\text{J mol}^{-1} + 1.88 \times 10^{-3} \times (101\,124 - 88\,804)\,\text{J mol}^{-1} + \frac{5.0 \times 10^4\,\text{J mol}^{-1}}{20}$

$= 571.60\,\text{J mol}^{-1} + 1.88 \times 10^{-3} \times 12\,320\,\text{J mol}^{-1} + 2500\,\text{J mol}^{-1}$

$= (571.60 + 23.16 + 2500)\,\text{J mol}^{-1} = 3095\,\text{J mol}^{-1} = 3.10\,\text{kJ mol}^{-1}$

5. $\int_{K_1}^{K_2} \frac{dK}{K} = [\ln K]_{K_1}^{K_2} = \ln K_2 - \ln K_1 = \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right)$

$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT = \left[\frac{T^{-1}}{-1}\right]_{T_1}^{T_2} = \left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2} = -\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$

$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

Chapter 41

1. a. $u = x,\ \frac{du}{dx} = 1,\ \frac{dv}{dx} = \sin x,\ v = -\cos x$

$$\int x \sin x \, dx = x(-\cos x) - \int (-\cos x) \times 1 \, dx = -x\cos x + \int \cos x \, dx = -x\cos x + \sin x + C$$

b. $u = x,\ \frac{du}{dx} = 1,\ \frac{dv}{dx} = e^x,\ v = e^x$

$$\int xe^x dx = xe^x - \int e^x dx = xe^x - e^x + C$$

c. $u = \ln x,\ \frac{du}{dx} = \frac{1}{x},\ \frac{dv}{dx} = x,\ v = \frac{x^2}{2}$

$$\int x \ln x \, dx = \frac{x^2}{2}\ln x - \int \frac{x^2}{2} \times \frac{1}{x} dx = \frac{x^2}{2}\ln x - \frac{1}{2}\int x \, dx = \frac{x^2}{2}\ln x - \frac{1}{2} \times \frac{x^2}{2} + C = \frac{x^2}{2}\ln x - \frac{x^2}{4} + C$$

d. $u = x,\ \frac{du}{dx} = 1,\ \frac{dv}{dx} = e^{3x},\ v = \frac{e^{3x}}{3}$

$$\int xe^{3x} dx = x\frac{e^{3x}}{3} - \int \frac{e^{3x}}{3} dx = x\frac{e^{3x}}{3} - \frac{e^{3x}}{9} + C$$

$$\int_1^3 xe^{3x} dx = \left[\frac{xe^{3x}}{3} - \frac{e^{3x}}{9}\right]_1^3 = \left[\frac{3e^9}{3} - \frac{e^9}{9}\right] - \left[\frac{e^3}{3} - \frac{e^3}{9}\right] = [8103 - 900] - [6.70 - 2.23]$$

$= 7203 - 4.47 = 7199$

e. $u = 3x,\ \frac{du}{dx} = 3,\ \frac{dv}{dx} = \cos 2x,\ v = \frac{\sin 2x}{2}$

$$\int 3x \cos 2x \, dx = \frac{3x \sin 2x}{2} - \int \frac{3 \sin 2x}{2} = \frac{3x \sin 2x}{2} - \frac{3}{2}\frac{(-\cos 2x)}{2} = \frac{3x \sin 2x}{2} + \frac{3\cos 2x}{4} + C$$

$$\int_0^{\pi/2} \cos 2x \, dx = \left[\frac{3x \sin 2x}{2} + \frac{3\cos 2x}{4}\right]_0^{\pi/2} = \left[\frac{3 \times \frac{\pi}{2}\sin \pi}{2} + \frac{3\cos \pi}{4}\right] - \left[0 + \frac{3}{4}\cos 0\right]$$

$$= \frac{3\pi}{4} \times 0 + \frac{3}{4} \times (-1) - 0 - \frac{3}{4} \times 1 = -\frac{3}{4} - \frac{3}{4} = -\frac{6}{4} = -\frac{3}{2}$$

2. a. $u = x - 2,\ \frac{du}{dx} = 1$
When $x = -1$, $u = -3$; when $x = 4$, $u = 2$.

$$\int_{-3}^{2} u^6 du = \left[\frac{u^7}{7}\right]_{-3}^{2} = \frac{2^7 - (-3)^7}{7} = \frac{128 + 2187}{7} = \frac{2315}{7} = 331$$

b. $u = 4x + 1,\ \frac{du}{dx} = 4$
When $x = -\pi$, $u = -4\pi + 1 = -11.56$; when $x = \pi/2$, $u = 2\pi + 1 = 7.28$.

$$\int_{-11.56}^{7.28} \sin u \frac{du}{4} = \frac{1}{4}\int_{-11.56}^{7.28} \sin u\, du = \frac{1}{4}[-\cos u]_{-11.56}^{7.28} = \frac{1}{4}[-\cos 7.28 - (-\cos(-11.56))]$$
$$= \frac{1}{4}[-0.540 + 0.540] = 0.0$$

c. $u = x^2,\ \frac{du}{dx} = 2x,\ dx = \frac{du}{2x}$
When $x = 0$, $u = 0$; when $x = 2$, $u = 4$.

$$\int_0^4 3xe^u \frac{du}{2x} = \int_0^4 \frac{3}{2}e^u\, du = \frac{3}{2}[e^u]_0^4 = \frac{3}{2}[e^4 - e^0] = \frac{3}{2}[54.60 - 1] = 80.4$$

3. a. $\frac{3x}{(x+1)(x-4)} = \frac{A}{x+1} + \frac{B}{x-4} = \frac{A(x-4) + B(x+1)}{(x+1)(x-4)}$
$3x = A(x-4) + B(x+1)$
When $x = 4$, $3 \times 4 = B(4+1)$, $12 = 5B$, $B = 12/5$.
When $x = -1$, $3 \times (-1) = A(-1-4)$, $-3 = -5A$, $A = -3/-5 = 3/5$.

$$\int_5^7 \left(\frac{dx}{2(x+1)} + \frac{12\,dx}{5(x-4)}\right) = \left[\frac{3}{5}\ln(x+1) + \frac{12}{5}\ln(x-4)\right]_5^7$$
$$= \left[\frac{3}{5}\ln 8 + \frac{12}{5}\ln 3\right] - \left[\frac{3}{5}\ln 6 + \frac{12}{5}\ln 1\right]$$
$$= \left[\frac{3}{5} \times 2.08 + \frac{12}{5} \times 1.10\right] - \left[\frac{3}{5} \times 1.79 + \frac{12}{5} \times 0\right]$$
$$= [1.25 + 2.64] - [1.08] = 2.81$$

b. $\frac{2}{x(x+1)} = \frac{A}{x} + \frac{B}{x+1} = \frac{A(x+1) + Bx}{x(x+1)}$
$2 = A(x+1) + Bx$
When $x = -1$, $2 = B \times (-1)$, $B = -2$; when $x = 0$, $2 = A$.

$$\int \frac{2}{x(x+1)}dx = \int \frac{2}{x}dx - \int \frac{2}{x+1}dx = 2\ln x - 2\ln(x+1) + C$$

c. $\frac{2x-3}{(x+5)(x-2)} = \frac{A}{x+5} + \frac{B}{x-2} = \frac{A(x-2) + B(x+5)}{(x+5)(x-2)}$
$2x - 3 = A(x-2) + B(x+5)$
When $x = 2$, $2 \times 2 - 3 = B(2+5)$, $1 = 7B$, $B = 1/7$.
When $x = -5$, $2 \times (-5) - 3 = A(-5-2)$, $-13 = -7A$, $A = 13/7$.

$$\int_5^{10} \frac{13}{7(x+5)}dx + \int_5^{10} \frac{1}{7(x-2)}dx = \left[\frac{13}{7}\ln(x+5) + \frac{1}{7}\ln(x-2)\right]_5^{10}$$
$$= \frac{13}{7}\ln 15 + \frac{1}{7}\ln 8 - \frac{13}{7}\ln 10 - \frac{1}{7}\ln 3 = \frac{13}{7} \times 2.708 + \frac{1}{7} \times 2.079 - \frac{13}{7} \times 2.303 - \frac{1}{7} \times 1.099$$
$$= 5.029 + 0.297 - 4.277 - 0.157 = 0.892$$

4. $u = r^2,\ \dfrac{du}{dr} = 2r,\ \dfrac{dv}{dr} = e^{-2r/a_0},\ v = -\dfrac{a_0}{2}e^{-2r/a_0}$

$$\int r^2 e^{-2r/a_0}dr = r^2\left(-\frac{a_0}{2}\right)e^{-2r/a_0} - \int\left(-\frac{a_0}{2}\right)e^{-2r/a_0}2r dr = \left(-\frac{a_0}{2}\right)r^2 e^{-2r/a_0} + a_0\int re^{-2r/a_0}dr$$

Determine $\int re^{-2r/a_0}\,dr$ by setting $u = r$ and $\dfrac{dv}{dr} = e^{-2r/a_0}$. This gives $du/dr = 1$ and $v = -\frac{a_0}{2}e^{-2r/a_0}$, as before.

$$\int re^{-2r/a_0}dr = r\left(-\frac{a_0}{2}\right)e^{-2r/a_0} - \int\left(-\frac{a_0}{2}\right)e^{-2r/a_0} \times 1\,dr$$
$$= \left(-\frac{a_0}{2}\right)re^{-2r/a_0} + \left(\frac{a_0}{2}\right)\left(-\frac{a_0}{2}\right)e^{-2r/a_0} + C = \left(-\frac{a_0}{2}\right)re^{-2r/a_0} + \left(-\frac{a_0^2}{4}\right)e^{-2r/a_0} + C$$

Substitute to give

$$\int r^2 e^{-2r/a_0}dr = \left(-\frac{a_0}{2}\right)r^2 e^{-2r/a_0} + a_0\left[\left(-\frac{a_0}{2}\right)re^{-2r/a_0} + \left(-\frac{a_0^2}{4}\right)e^{-2r/a_0}\right] + C$$
$$= a_0 e^{-2r/a_0}\left[-\frac{r^2}{2} - \frac{a_0 r}{2} - \frac{a_0^2}{4}\right] + C$$

5. $u = J(J+1) = J^2 + J,\ \dfrac{du}{dJ} = 2J + 1$

When $J = 0$, $u = 0$; when $J = \infty$, $u = \infty$.

$$q_r = \int_0^\infty (2J+1)e^{-uh^2/8\pi^2 IkT}\frac{du}{2J+1} = \int_0^\infty e^{-uh^2/8\pi^2 IkT}du = \left(\frac{-8\pi^2 IkT}{h^2}\right)\left[e^{-uh^2/8\pi^2 IkT}\right]_0^\infty$$
$$= \left(\frac{-8\pi^2 IkT}{h^2}\right)[0-1] = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

Index

absorbance, 48, 67
absorption
  of dye molecules, 30–31
  coefficient, 67, 76
acceleration, 114
accuracy, 18
acidity, 66
activated complex, 123–4
activation energy, 72, 79
activity coefficient, 73
addition
  BODMAS rules, 34
  of fractions, 38
amount, *see* amount of substance
amount of substance, 21, 39
angle, *see* contact angle
angular measurement
  degree, 88
  radian, 88
angular momentum
  classical, 109
  orbital, 104, 108
  spin, 104, 108
  total, 104, 108
arccosine function, 92
arcsine function, 92
arctangent function, 92
Arrhenius equation, 72, 79
atomic mass, 14
atomic term symbol, *see* term symbol, atomic
average, 26, 31

balance, 18–19
barometric distribution law, 123
barometric pressure, 146
Beer Lambert law, 48, 67, 76
BODMAS rules, 34, 35
boiling point, 7
Boltzmann distribution law, 70, 128
bond, *see* carbon-hydrogen bond
bond dissociation enthalpy, 27–8
Bragg's law, 90, 91, 92–3, 96, 124
Born-Oppenheimer approximation, 58
boundary conditions, 91, 130
burette, 18

calculator, mode, 88
capillary action, 93–4
carbon dioxide laser, 70
carbon-hydrogen bond, 30
catalyst, 15–16
chain rule, *see* Euler's chain rule
charge, *see* point charge
Clapeyron equation, 116
Clausius-Clapeyron equation, 145–6
coefficient of extinction, *see* extinction, coefficient of
complex conjugate, 110
complex number, 110–12
components of a vector, 102
compressibility factor, 84–5
computer simulation, 31
concentration
  and absorbance, 48
  confidence limit, 31
  and equilibrium constant, 46
  in integrated rate equation, 73, 79
  and order of reaction, 2
  precision of, 11
  and rate, 49, 68, 124
  standard deviation of, 28
  units of, 6
conductivity, molar, 128
confidence interval, 30–31
confidence limit, *see* confidence interval
conjugate, *see* complex conjugate
contact angle, 93–4
convergent series, 86
coordinate geometry, 96–101
coordinate system
  orthogonal, *see* orthogonal coordinates
  spherical polar, *see* spherical polar coordinates
  three dimensions, 59, 97–9
cosine function, 88–9
cosine function, inverse *see* arccosine function
Coulomb's law, 104
coupling, *see* spin-orbit coupling
cross product, *see* vector product
crystal
  diamond, 101
  diffraction from, 90, 93
  plane, 93
  unit cell, 105
crystallography, *see* x-ray crystallography

Debye-Hückel limiting law, 67, 73, 124
decimal places, 10–11, 14–16
decomposition
  of ethane, 47
  of nitrogen dioxide, 117
definite integral, *see* integral, definite
degeneracy, 86
degree of dissociation, 81, 82
degrees of freedom, 30–31
denominator, 38–9
density
  calculating, 21
  precision of, 11
  relative, 55
  of solution, 34–5
derivative
  calculating, 118
  higher order partial, 139–40
  partial, 138–9
  as rate of change, 114–17
  second order, 130–32, 134–7
  third order, 130
  zero order, 134–7
dew point line, 36
diatomic molecule, 58–9
dielectric constant, 104
difference, 14–16
differential, 139

differentiation
  combination of functions, 126–8
  of constant, 118
  function multiplied by constant, 126
  of functions, 122–4
  higher order, 130–2
  partial, 138–42
  of polynomial, 118–19, 137
  product, 126–7
  quotient, 127
  sums and differences, 126
  of trigonometric function, *see* trigonometric function, differentiation of
diffraction, 90
digits, non-zero, 10
dimerisation of benzoic acid, 46–7
dipole, 109
displacement of bond, 49
dissociation
  degree of, *see* degree of dissociation
  of chlorine, 82
  of N_2O_4, 81
distance
  between points, 105
  mean square, *see* mean square distance
distribution
  molecular, 51, 52
  normal, *see* normal distribution
divergent series, 86
division
  in BODMAS rules, 34
  of fractions, 39
  using logarithms, 63
doublet, *see* sodium doublet
dye molecule, 30–31

Eadie-Hofstee plot, 77–8
electrochemical cell, 63
electrode potential, 11, 21
electromotive force, 15, 19, 21, 63, 73
EMF, *see* electromotive force
empirical formula, 39, 40
energy
  ionisation, *see* ionisation energy
  potential *see* potential energy
energy level
  1s orbital, 137
  molecular, 85
  rotational, 70
enthalpy
  activation, 11
  bond dissociation, *see* bond dissociation enthalpy
  change, 11, 24, 153
  of fusion, 21
  of phase change, 116
  of sublimation, 21
  of vaporisation, 7, 15, 21
  variation with temperature, 127
entropy
  of expansion of ideal gas, 63–4
  of mixing, 142
  of phase change, 21, 23
  statistical, 64
  of vaporisation, 23–4
equations, rearranging, 46–7
equilibrium, 81
equilibrium constant
  and concentration, 2, 15, 46
  and extent of reaction, 36
  and Gibbs free energy change, 64, 73
  and molar conductivity, 128
  variation with temperature, 151
error
  absolute, 18
  difference, 20, 22
  fractional, 18
  maximum possible, 20–21
  maximum probable, 22–4
  percentage, 18
  product, 20, 22
  propagation of, 20, 22
  quotient, 20, 22
  summation, 20, 22
  systematic, 18
  zero, 18
Euler's chain rule, 142
expectation value, 43, 153–4
exponential
  decay, 68–9
  differentiation of, 122
  function, 62, 68–70, 72, 123
  of imaginary number, 110
extinction, coefficient of, 48

factorial, 50–52
factorisation, 80
field, *see* magnetic field
first order reaction, 68–70, 73, 116, 124
force, 49, 104
formula, *see* empirical formula
fraction, 38–40, 48
free energy, *see* Gibbs free energy
freedom, degrees of, *see* degrees of freedom
frequency, 49
function
  inverse, 72–3
  inverse trigonometric, 92–5
  of several variables, 58–60
  of single variable, 54–6
  trigonometric, 88–91

gas constant, 6–7
geometry, *see* coordinate geometry
Gibbs free energy
  calculation of, 47
  and equilibrium constant, 64, 73
  prediction of spontaneity, 42–3, 44
  variation with temperature, 128
Gibbs-Helmholtz equation, 128
gradient
  of curve, 114–16, 134
  of straight line, 74, 114
graphs, labelling, 6

half cell reaction, 21
harmonic oscillator
  linear, 121
  two dimensional, 35
  three dimensional, 59
heat capacity, 54, 75, 119, 151
helium atom, 137
Hermite polynomial, 119
hydrogen and iodine, reaction of, 2
hydrogenation, 35–6
hydrogenlike atom, 23

ideal gas equation, 15, 47, 48–9, 60, 142
ideality, 85
imaginary numbers, 110
indices
  calculating, 2–3, 4
  logarithms, 63

inequalities, 42–4
inflection, point of, 135–6
integral, definite, 144–5
integration
  constant of, 148
  definite, 144–6
  of exponential, 149
  of functions, 148–51
  limits, 144–146, 149–51
  of partial fractions, 153
  by parts, 152
  of polynomials, 148
  of reciprocal, 149
  substitution method, 152–3
  of trigonometric function, 149
integrated rate equation, 79, 149–50
intensity, peak, 50–51
intercept, 74–5
ion-dipole interaction, 95
ionic strength, 73
ionisation energy, 40
isomerisation, 15, 49

kinetics
  first order, 68–70, 149–50
  of N_2O_5 decomposition, 7
  second order, 77, 145, 154–6
  steady state approximation, 47
  uncertainties, 19
  zero order, 146

Laguerre polynomial, 119
laser, *see* carbon dioxide laser
Legendre polynomial, 119–20, 131
Lennard-Jones potential, 56, 136
limit
  of series, 86
logarithms
  base 10, 66–7, 72
  differentiation of, 122
  natural, 62–4, 72
  relationship between natural and base 10, 66
  rules of, 62–3, 156

magnetic field, 109
mass
  molar, *see* molar mass
  molecular, *see* molecular mass
  units, 6
maximum, 134–6
mean, *see* average
mean square distance, 92
melting, 116
meniscus, 93–4
minumum, 134–6
molality, 82
molar mass, 39
molecular mass, 14–15
mole fraction, 36, 47, 55, 56
multiplication
  BODMAS rules, 34
  of fractions, 39
  using logarithms, 62–3

N_2O_5, decomposition of, 7–8
negative number, multiplying inequalities by, 42
Nernst equation, 63, 73
normal distribution, 27
nuclear charge, effective, 139
nuclear magnetic resonance, 50–51
nuclide, 70
numbers
  complex, *see* complex numbers
  imaginary, *see* imaginary numbers
  real, *see* real numbers
numerator, 38

order of reaction, 2
order of reflection, 96
orthogonal coordinates, 98
Ostwald's dilution law, 128

partial fractions, 153, 156
partial molar volume, 118–19
particle in a box
  boundary conditions, 91
  energy, 54, 60, 130–31
  first excited state, 150
  three dimensional, 60
  variation theorem, 43
  wavefunction, 43, 92, 130–31
partition function
  electronic, 86
  rotational, 86, 157
  vibrational, 85–6
peak intensity, *see* intensity, peak
permittivity of free space, 104
pH, 32, 66, 67
phase change, 21
phase rule, 47
physical quantities, 6
point charge, 104
polarimeter, 19
polymer, 92
polynomial
  Hermite, *see* Hermite polynomial
  Laguerre, *see* Laguerre polynomial
  Legendre, *see* Legendre polynomial
point of inflection, *see* inflection, point of
Poiseuille equation, 117
positional vector, 105
potential
  electrode, *see* electrode potential
  Lennard-Jones, *see* Lennard-Jones potential
potential energy, 59, 136, 137
power, *see* indices
precedence, 34–6
precision, 14–16, 18
pre-exponential factor, 72, 124
prefixes, 6
pressure
  atmospheric, 28, 32
  barometric *see* barometric pressure
  differential of, 142–3
  overall, 20, 23
  partial, 20, 23
  vapour, 47, 56, 79, 145–6
probability of finding particle, 150, 156
product, 14, 51
proportionality
  constant of, 48–9
  direct, 48
  inverse, 48–9
pyrolysis of ethane, 81–2
Pythagoras' theorem, 96

quadratic
  equation, 80–82
  formula, 80–82
quantum mechanics, 31, 43, 100–101, 119, 131, 137
quantum number
  rotational, 86
  vibrational, 58–9, 85

quotient, 14
quotient, reaction, *see* reaction quotient

radioactive decay, 70
Raoult's law, 47, 56
rate
  of change, 114–17, 138–42
  constant, 23, 68, 70, 72, 73, 79, 124
  equation, 2
  of reaction, 2, 49, 116
ratio, 48–9
reaction quotient, 73
real numbers, 110
rearranging equation, *see* equations, rearranging
reciprocal, 39, 40
reciprocal space, 96
reflection, order of, *see* order of reflection
relative permittivity, *see* dielectric constant
rotation, 92
rotational constant, 58–9
rounding, 10–11

sample size, 30
scalar product, 106–07
scalar quantities, 103
Schrödinger equation, 130–31
scientific notation, 4–5
second order reaction, 77, 79
selection rules, 58–9
sequence, 84
series, 84–6
SI units, 6–8
significant figures, 10–11, 14–16
simulation, *see* computer simulation
sine function, 88–9
sine function, inverse *see* arcsine function
sodium doublet, 11
solubility product, 21
spectroscopy
  NMR, *see* nuclear magnetic resonance
  vibration-rotation, 58–9
spectrum
  delocalised system, 43
  of helium, 5
  hydrogen atom, 40
  temperature of, 11
speed of light, 5
spin-orbit coupling, 108
spherical polar coordinates, 98–99, 100–101
spontaneous reaction, 42–3, 44
standard deviation, 26–8, 30–31
stationary point, 134–7
statistics, 26–32
statistical mechanics, 51, 85–6, 128
steady state approximation, 47, 81–2
straight line, equation of, 74–9, 114
stretched string, 141
structure factor, 111
subtraction
  BODMAS rules, 34
  of fractions, 38
sum, 14, 26, 84
surface tension, 95–6

t statistic, 30–32
tables, labels, 6
tangent, 114–15, 134–5
tangent function, 88–9
tangent function, inverse *see* arctangent function
term symbol, atomic, 104
titre, 21
transition state theory, 123–4
translational vector, 105
transmittance, 67
travelling wave, *see* wave, travelling
trigonometric function, differentiation of, 123
trigonometry, 88–92
Trouton's rule, 15

uncertainties, 18–19
unit cell, 99–100, 103
unit vector, 102, 103, 105
units, 6–9
units, conversion of, 6

van der Waals' equation, 140–41
variation theorem, 43, 137
vectors
  addition of, 102, 105
  components, *see* components of a vector
  magnitude, 102, 104
  multiplication of, 106–09
  multiplication by a scalar, 106
  subtraction of, 102, 105
  translational, *see* translational vector
  unit, *see* unit vector
  using, 102–5
vector product, 107
virial
  coefficient, 85
  equation, 84–5, 86
viscosity, 5, 117
volume
  of liquid, 120
  molar, 85
  partial molar, *see* partial molar volume
  of solution, 36, 118, 132

wave, travelling, 141
wavefunction
  1s orbital, 70, 100–101, 132
  2p orbital, 101, 112
  complex, 111–12
  normalising, 150
  particle in a box, 91, 111–12, 130, 131, 154
  trial, 43
wavelength, 4, 6, 7, 19, 30–31, 49, 96
wavenumber, 5, 40, 47

x-ray, 90, 93
x-ray crystallography, 28, 99–100

zero order reaction, 79
zeros
  enclosed, 10
  leading, 10
  trailing, 10

Chemsoft ®

Química Orgánica

Recopilación

José A. - UNMSM

2009

Química Orgánica

Recopilación

Por: Jose07070012

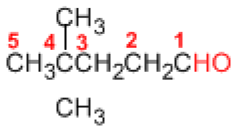
Índice:

i. Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas
ii. Preparación de Aldehídos y Cetonas
iii. Formación de Hidratos
iv. Formación de Hemiacetales
v. Formación de Acetales
vi. Formación de Acetales Cíclicos
vii. Acetales Como Grupos Protectores
viii. Formación de Iminas
ix. Formación de Oximas
x. Formación de Hidrazonas
xi. Formación de Azinas
xii. Formación de Semicarbazonas
xiii. Ensayo de la 2,4 - Dinitrofenilhidrazina
xiv. Formación de Cianhídrinas
xv. Reacción de Wittig
xvi. Oxidación de Baeyer Villiger
xvii. Problemas Nomenclatura Aldehídos y Cetonas
xviii. Problemas Resueltos de Aldehídos y Cetonas
xix. Teorías de Enoles y Enolatos

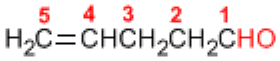
Por: Jose07070012

Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas

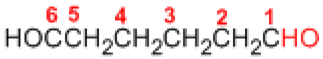
Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación -ano del alcano correspondiente por -al. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).
Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo -dial.



4,4-Dimetilpentanal

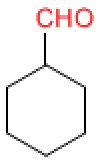


Hex-4-enal

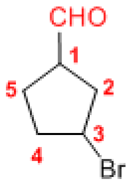


Pentanodial

El grupo -CHO unido a un ciclo se llama -carbaldehído. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.

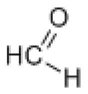


Ciclohexanocarbaldehído

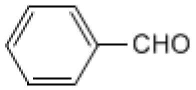


3-Bromociclopentanocarbaldehído

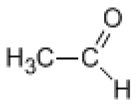
Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



Formaldehído
(Metanal)

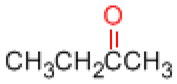


Benzaldehído
(Bencenocarbaldehído)

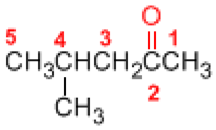


Acetaldehído
(Etanal)

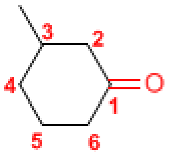
Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación -ano del alcano con igual longitud de cadena por -ona. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butanona

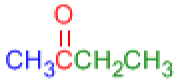


4-Metil-2-pentanona

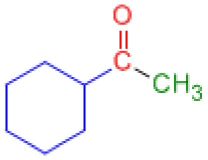


3-Metilciclohexanona

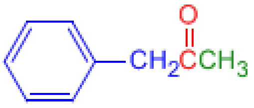
Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra cetona.



Etil metil cetona



Ciclohexil metil cetona

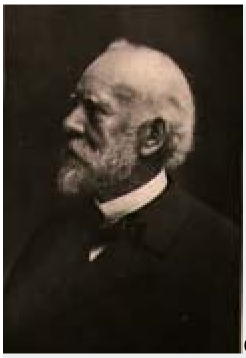


Fenil metil cetona

Siguiente >

[Volver]

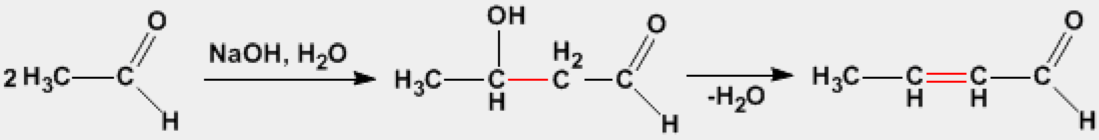
Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.

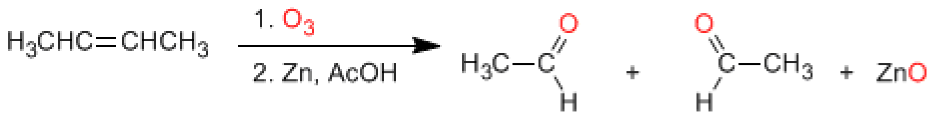


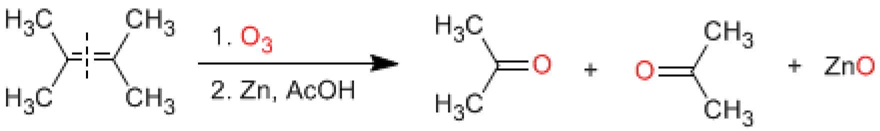
[1] [2] [3]

Preparación de aldehídos y cetonas

Los aldehídos y cetonas pueden ser preparados por oxidación de alcoholes, ozonólisis de alquenos, hidratación de alquinos y acilación de Friedel-Crafts como métodos de mayor importancia.

a) Ozonólisis de alquenos: Los alquenos rompen con ozono formando aldehídos y/o cetonas. Si el alqueno tiene hidrógenos vinílicos da aldehídos. Si tiene dos cadenas carbonadas forma cetonas.

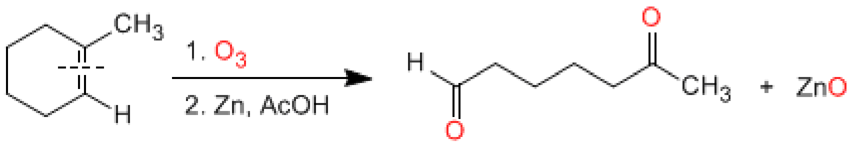




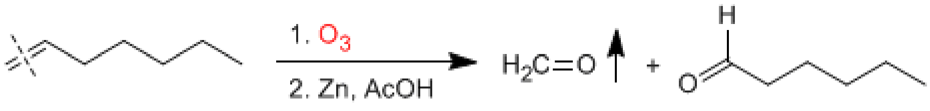
Ozonólisis

Los alquenos simétricos y terminales permiten la preparación de carbonilos mediante ozonólisis

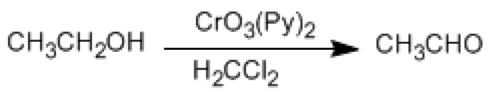
La ozonólisis de alquenos cíclicos produce compuestos dicarbonílicos:

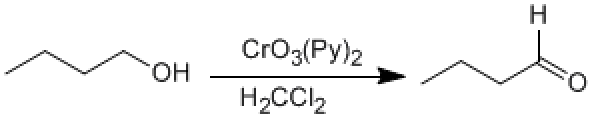


Los alquenos terminales rompen formando metanal, que separa fácilmente de la mezcla por su bajo punto de ebullición.

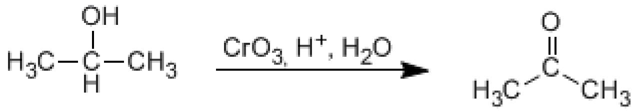


b) Oxidación de alcoholes: Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan para dar aldehídos y cetonas respectivamente. Deben tomarse precauciones en la oxidación de alcoholes primarios, puesto que sobreoxidan a ácidos carboxílicos en presencia de oxidantes que contengan agua. En estos caso debe trabajarse con reactivos anhídros, como el clorocromato de piridino en diclorometano (PCC), a temperatura ambiente.

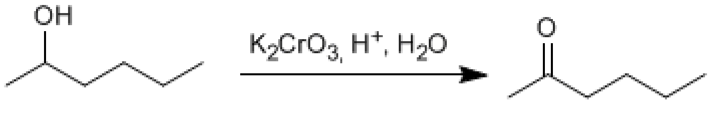


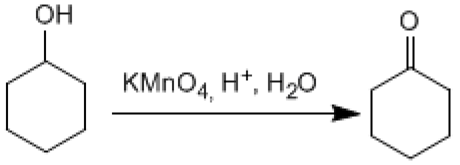


Los alcoholes secundarios dan cetonas por oxidación. Se emplean como oxidantes permanganato, dicromato, trióxido de cromo.

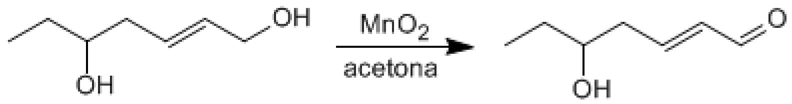


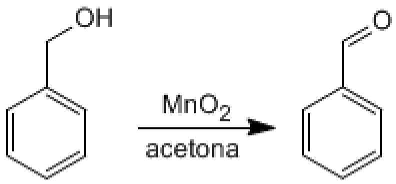
La oxidación supone la pérdida de dos hidrógenos del alcohol. Los alcoholes terciarios no pueden oxidar puesto que carecen de hidrógeno sobre el carbono.



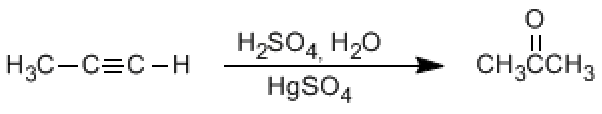


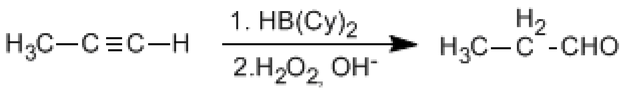
Los alcoholes alílicos y bencílicos se transforman en aldehídos o cetonas por oxidación con dióxido de manganeso en acetona. Esta reacción tiene una elevada selectividad y no oxida alcoholes que no se encuentren en dichas posiciones.



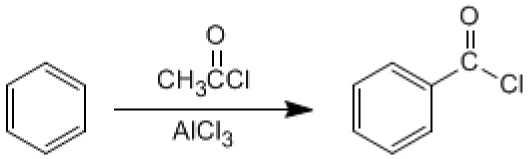


c) Hidratación de alquinos: Los alquinos se pueden hidratar Markovnikov, formando cetonas, o bien antiMarkovnivov, para formar aldehídos.





d) Acilación de Friedel-Crafts: La introducción de grupos acilo en el benceno permite la preparación de cetonas con cadenas aromáticas.

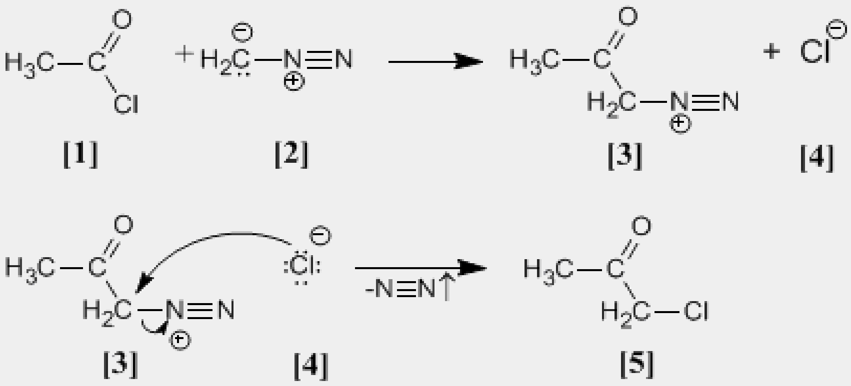


Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.

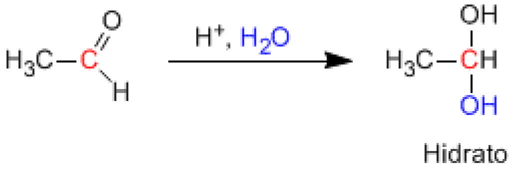


Síntesis de Arndt Eistert

Esta reacción permite transformar haluros de alcanoilo en cetonas halogenadas en su posición alfa.

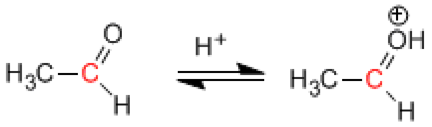
Formación de Hidratos

Los aldehídos y cetonas reaccionan en medio ácido acuoso para formar hidratos. El mecanismo consta de tres etapas. La primera y más rápìda consiste en la protonación del oxígeno carbonílico. Esta protonación produce un aumento de la polaridad sobre el carbono y favorece el ataque del nucleófilo. En la segunda etapa el agua ataca al carbono carbonilo, es la etapa lenta del mecanismo. En la tercera etapa se produce la desprotonación del oxígeno formándose el hidrato final.

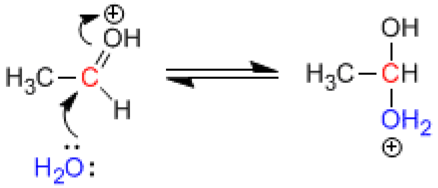


Mecanismo de la reacción

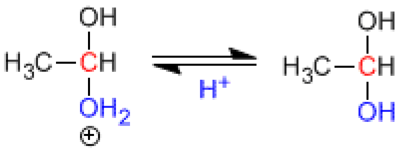
Etapa 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



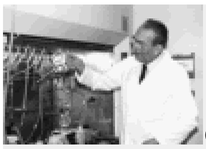
Etapa 2. Ataque nucleófilo del agua al carbonilo protonado.



Etapa 3. Desprotonación del hidrato

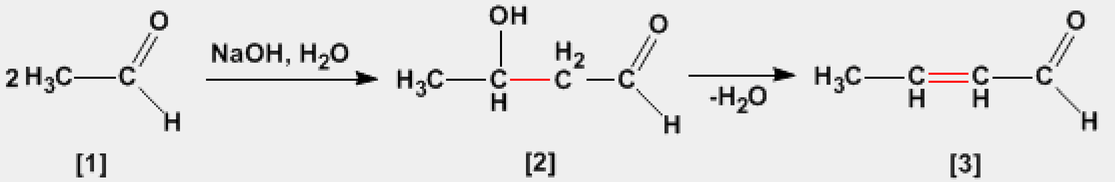


George A. Olah (1927 -)

**Origen:** Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

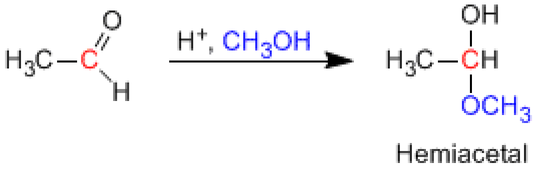
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



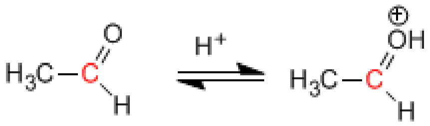
Formación de Hemiacetales

Los hemiacetales se forman por reacción de un equivalente de alcohol con el grupo carbonilo de un aldehído o cetona. Esta reacción se cataliza con ácido y es equivalente a la formación de hidratos.

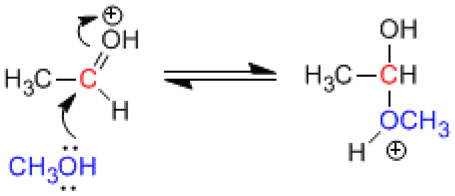


Mecanismo de la reacción:

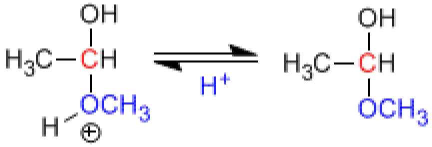
Etapa 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



Etapa 2. Ataque nucleófilo del metanol al carbonilo protonado.



Etapa 3. Desprotonación del hemiacetal

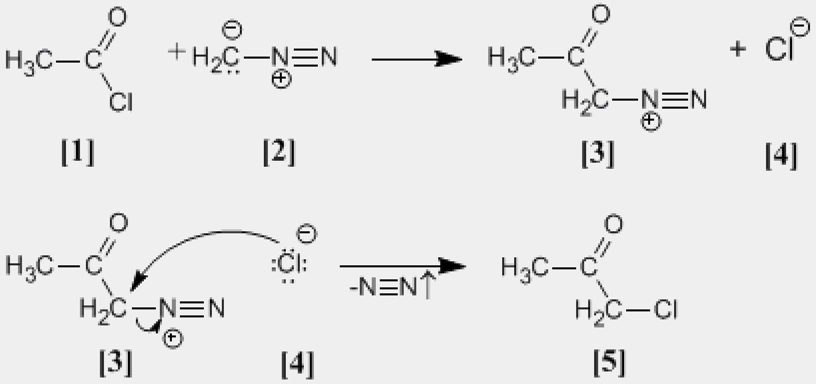


Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

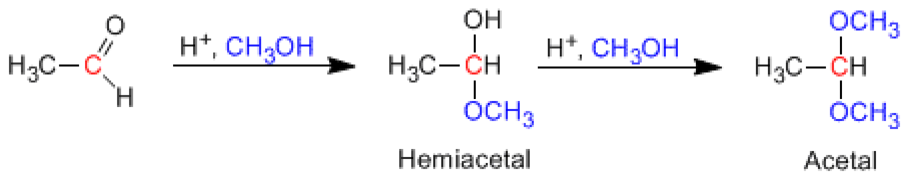
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.



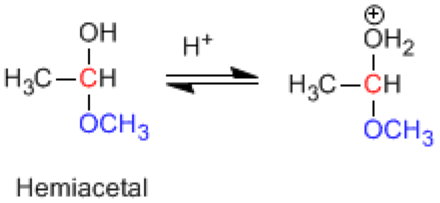
Formación de Acetales

Los aldehídos y cetonas reaccionan con alcoholes bajo condiciones de catálisis ácida, formando en una primera etapa hemiacetales, que posteriormene evolucionan por reacción con un segundo equivalente de alcohol a acetales.

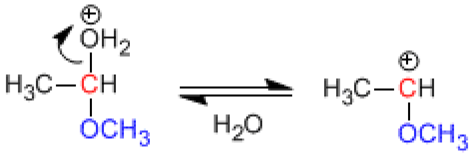


Mecanismo para la formación de acetales

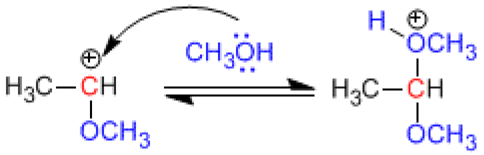
Etapa 1. Protonación del grupo hidroxilo



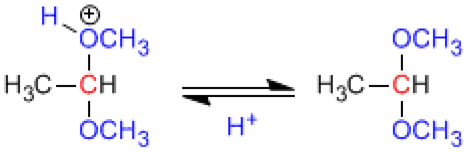
Etapa 2. Pérdida de agua.



Etapa 3. Ataque del alcohol al carbocatión



Etapa 4. Desprotonación del acetal

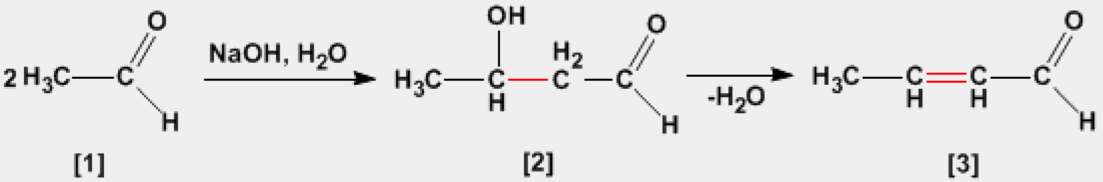


Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

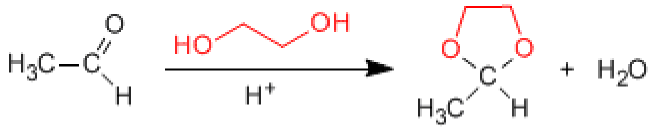
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



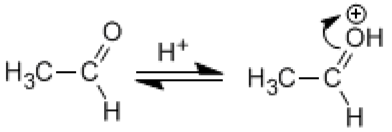
Formación de acetales cíclicos

Los 1,2- y 1,3-dioles reaccionan con aldehídos y cetonas formando acetales cíclicos. Los equilibrios se desplazan hacia el producto final eliminando el agua formada por destilación azeotrópica con benceno o tolueno.

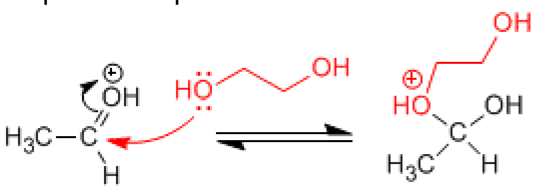


Mecanismo para la formación de acetales cíclicos:

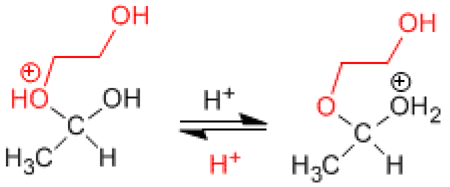
Etapa 1. Protonación del carbonilo



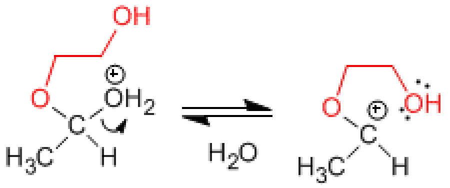
Etapa 2. Ataque nucleófilo del diol al carbonilo.



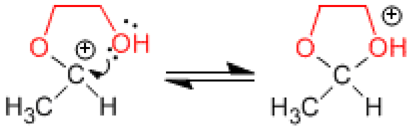
Etapa 3. Equilibrio ácido base entre el éter y el alcohol



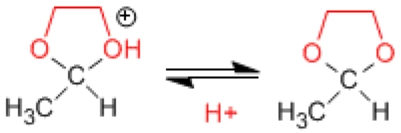
Etapa 4. Perdida de agua



Etapa 5. Ciclación



Etapa 6. Desprotonación del acetal cíclico

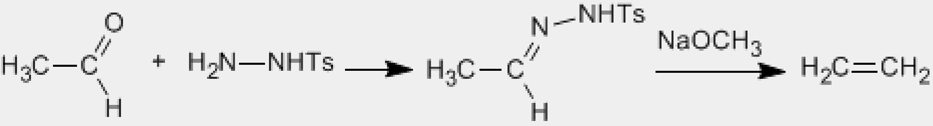


Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

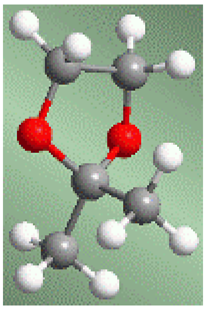
Bamford Stevens (Reacción)

Tosilhidrazonas **[2]** de aldehídos o cetonas alifáticos **[1]** reaccionan con bases fuertes para dar alquenos **[3]**.



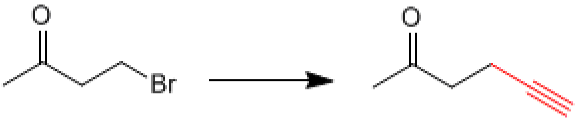
[1] [2] [3]

Acetales como grupos protectores

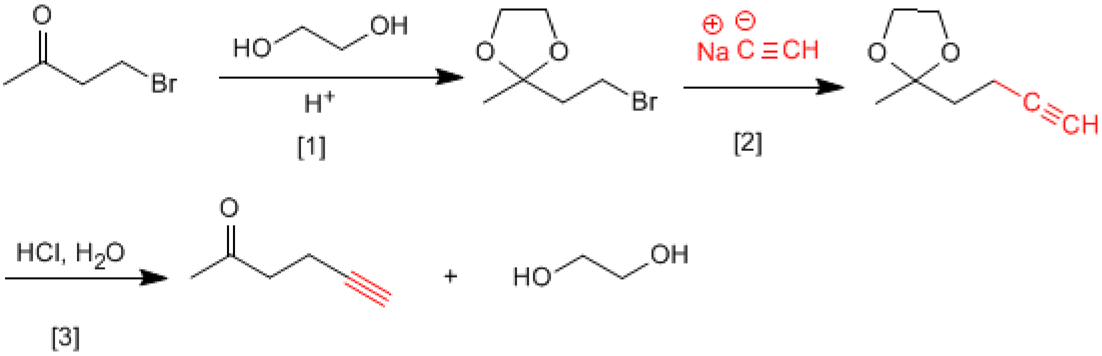


Los acetales pueden emplearse, por su estabilidad, como grupos protectores del carbonilo. El acetal es un éter, muy estable en medios básicos, aunque rompe en presencia de medios ácidos. En muchos procesos de síntesis el grupo carbonilo es incompatible con el reactivo utilizado. En estos casos debe protegerse para evitar que reaccione. La inestabilidad del acetal en medio ácido puede emplearse para desproteger el carbonilo.

Veamos algunos ejemplos:

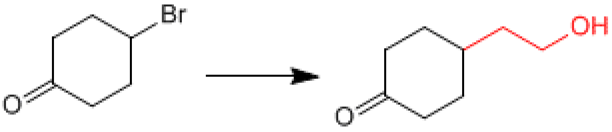


Esta transformación requiere una sustitución, empleando como nucleófilo en acetiluro de sodio. El nucleófilo puede atacar también al grupo carbonilo, para evitarlo vamos a protegerlo.

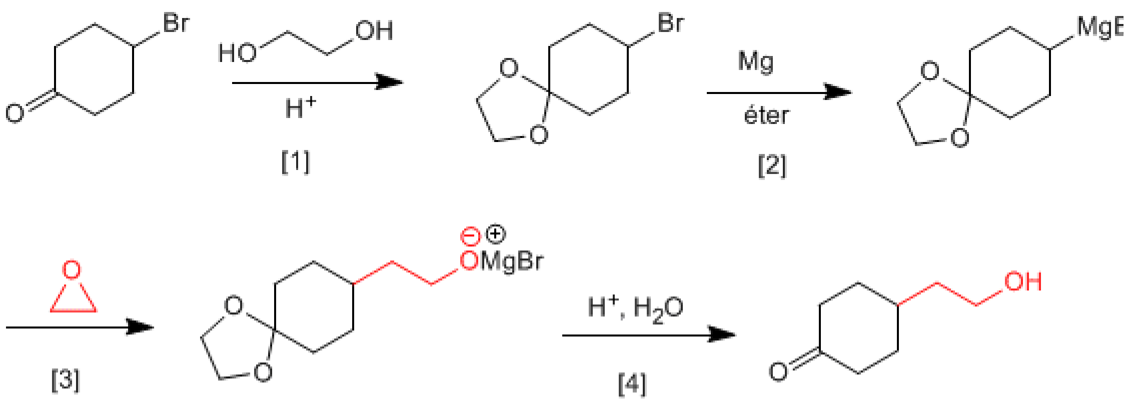


[1] Protección de la cetona.
[2] Ataque del acetiluro al carbono del bromo.
[3] Desprotección del carbonilo

Veamos un segundo ejemplo:



Es necesario proteger la cetona antes de formar el organometálico para evitar la dimerización del compuesto.



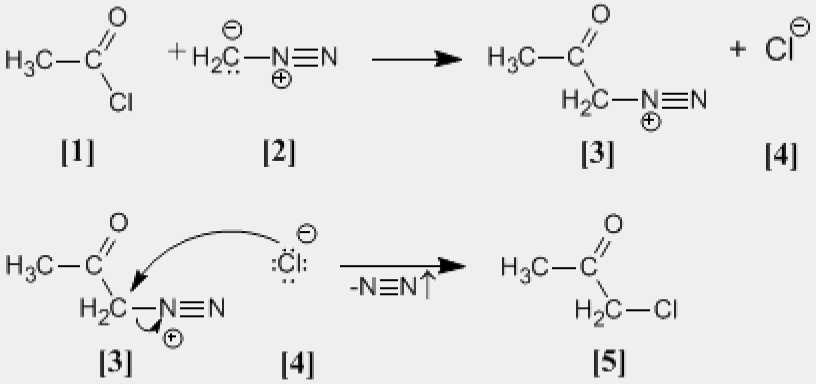
[1] Protección de la cetona.
[2] Formación del magnesiano.
[3] Apertura del oxaciclopropano.
[4] Desprotección y protonación del alcóxido.

Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

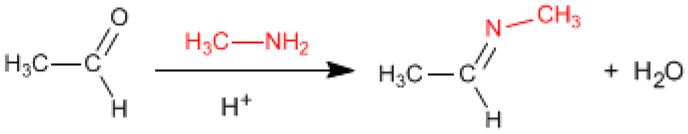
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.



Formación de Iminas

La reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con aminas primarias genera iminas **[2]**. La reacción se favorece en un medio ligeramente ácido (pH=4.5).

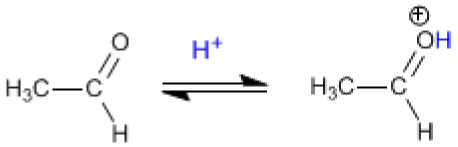


[1] [2]

El control del pH es fundamental, puesto que se requiere la protonación del oxígeno del carbonilo para favorecer el ataque nucleófilo.

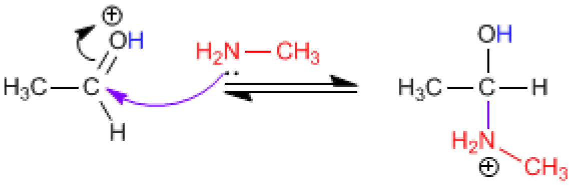
Mecanismo:

Etapa 1. Protonación del grupo carbonilo que aumenta la polaridad positiva sobre el carbono y favorece el ataque nucleófilo.



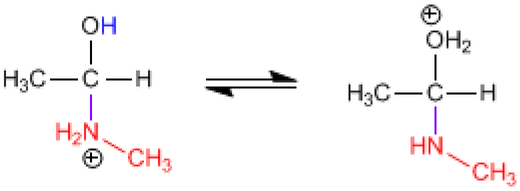
[1] [3]

Etapa 2. Ataque nucleófilo de la amina primaria al carbono carbonilo.



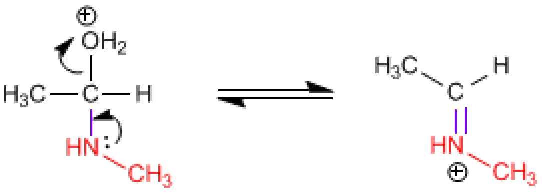
[3] [4]

Etapa 3. Protonación del grupo hidroxilo para transformarlo en buen grupo saliente.



[4] [5]

Etapa 4. Perdida de agua y formación de la imina protonada.

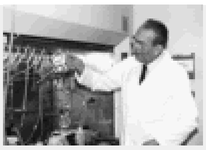


[5] [6]

Etapa 5. Desprotonación del catión.

[6] [7]

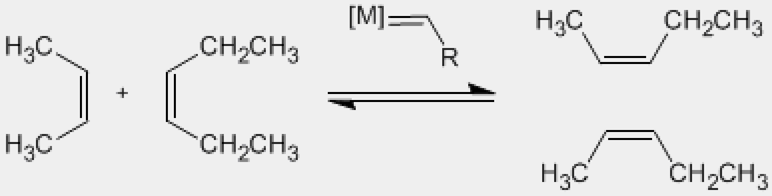
George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamentes ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

Metátesis de Alquenos

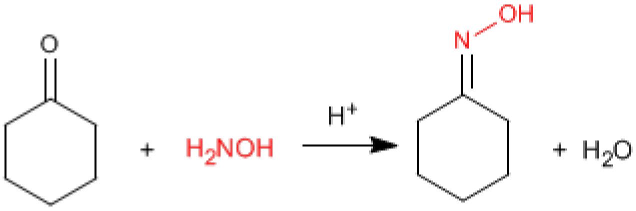
En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



[1] [2] [3]

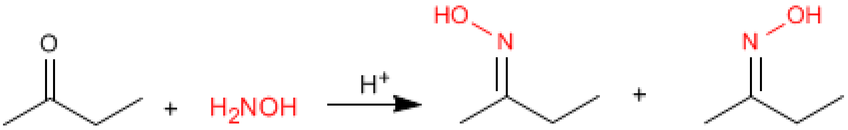
Formación de Oximas

Las oximas **[3]** se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** e hidroxilamina **[2]** en un medio débilmente ácido. El mecanismo es análogo al de formación de iminas.



[1] [2] [3]

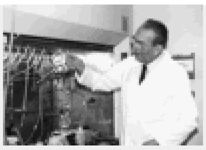
Las oximas de aldehídos y cetona asimétricas presentan isomería Z/E dependiendo de la posición del grupo hidroxilo.



(E) (Z)

Las iminas e hidrazonas (que comentaremos a continuación) también presentan esta característica.

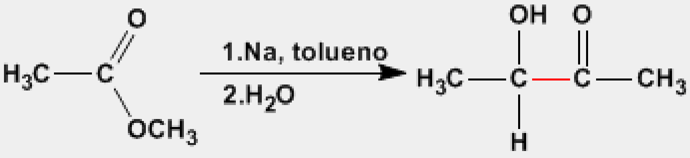
George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

Aciloínica (Condensación)

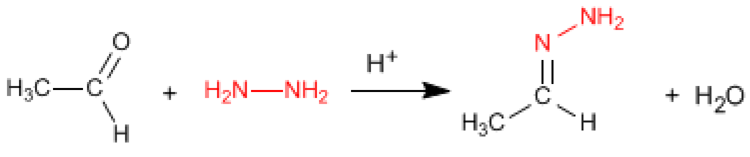
La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



[1] [2]

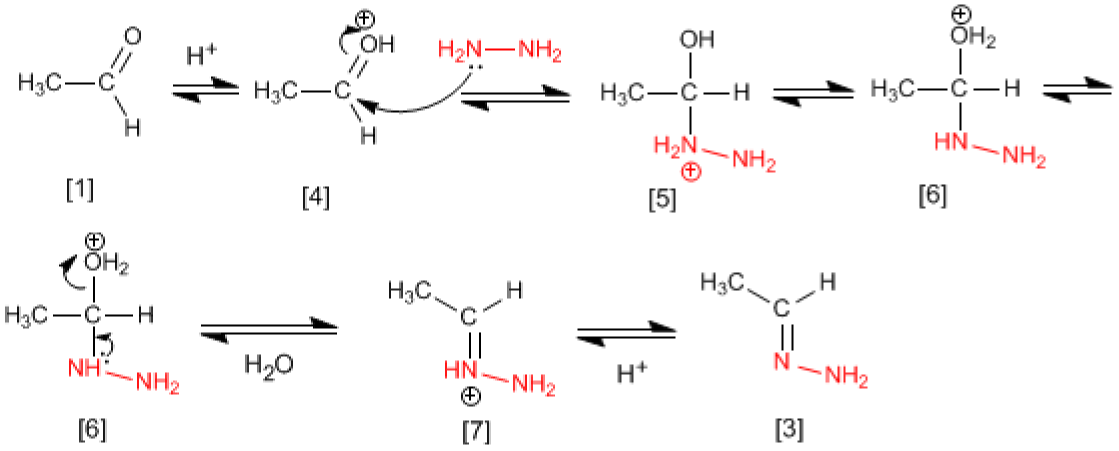
Formación de Hidrazonas

Las hidrazonas **[3]** se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con hidrazina **[2]**. Igual que en el caso de las iminas y oximas requiere pH=4.



[1] [2] [3]

Aunque el mecanismo es análogo al de formación de iminas, comentaremos de nuevo los pasos.



El etanal **[1]** se protona formando su ácido conjugado **[4]**. La importante polaridad del carbono carbonilo de **[4]** favorece el ataque de la hidrazina **[2]** para formando el intermedio **[5]**. El compuesto **[5]** intercambia un protón entre el nitrógeno y el oxígeno, transformando el grupo hidroxilo en agua (buen grupo saliente). El intermedio **[6]** pierde una molécula de agua transformándose en **[7]**, cuya desprotonación da la hidrazona final **[3].**

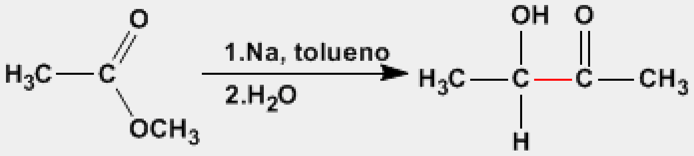
Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos.

Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Aciloínica (Condensación)

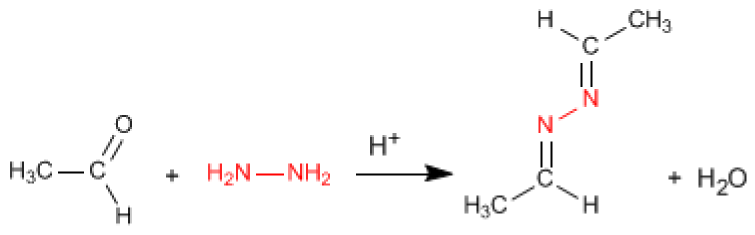
La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



[1] [2]

Formación de Azinas

La hidrazina **[2]** reacciona con dos moleculas de aldehido **[1]** para formar azinas **[3].**



[1] [2] [3]

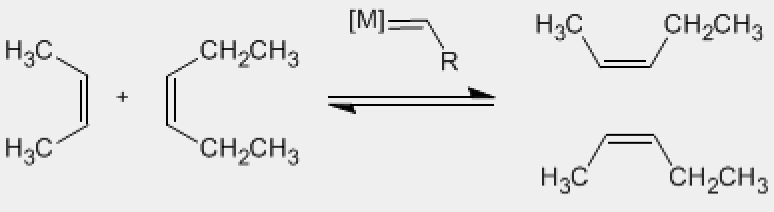
El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

George A. Olah (1927 -)

Origen: Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamentes ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

Metátesis de Alquenos

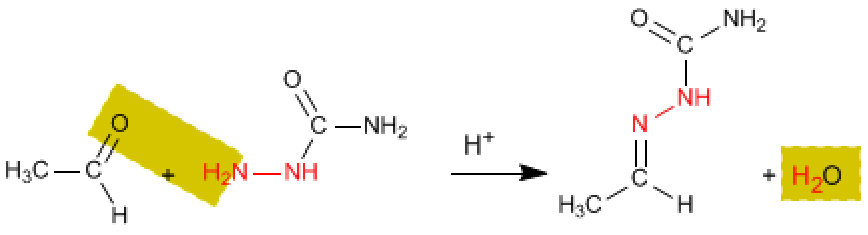
En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



[1] **[2]** **[3]**

Formación de Semicarbazonas

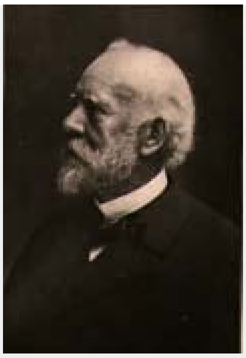
Las semicarbazonas **[3]** se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con semicarbazida **[2]**. Veamos un ejemplo:



[1] [2] [3]

El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

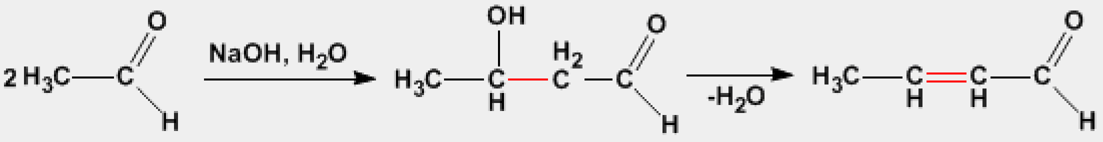
Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

Aldólica (Condensación)

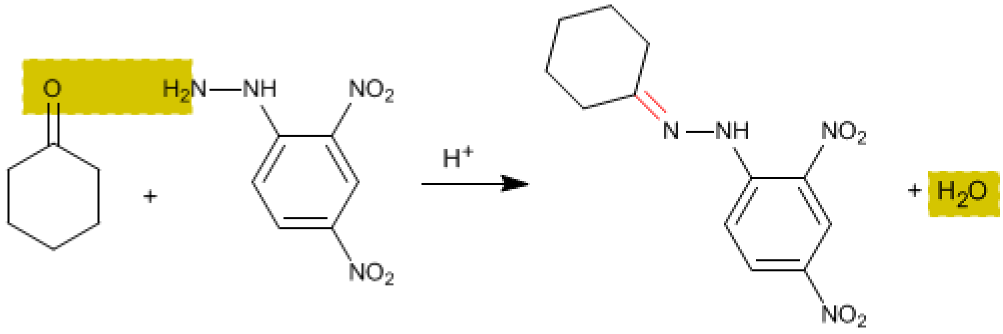
La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



[1] [2] [3]

Ensayo de la 2,4-Dinitrofenilhidrazina

Se trata de un ensayo analítico específico de aldehídos y cetonas. Los carbonilos **[1]** reaccionan con 2,4-Dinitrofenilhidrazina **[2]** formando fenilhidrazonas **[3]** que precipitan de color amarillo. La aparicion de precipidado es un indicador de la presencia de carbonilos en el medio.



[1] [2] [3]

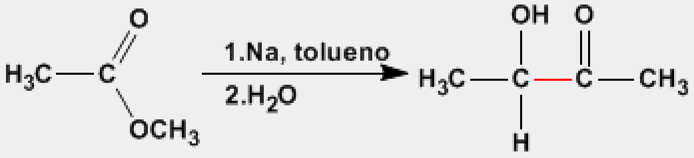
El mecanismo de la reacción es análogo al de formación de iminas.

Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Aciloínica (Condensación)

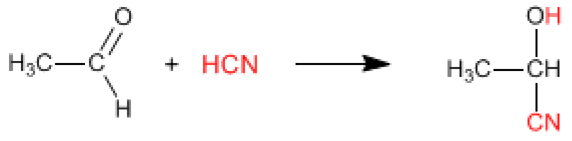
La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



[1] [2]

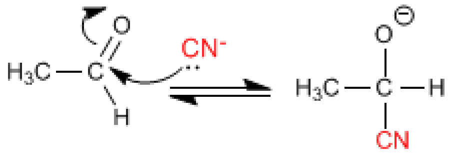
Formación de Cianhidrinas

Las cianhidrinas **[3]** se forman por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con ácido cianhídrico **[2]** y son compuestos que contienen un grupo cinano y un hidroxi sobre el mismo carbono.



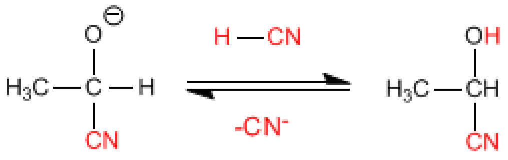
[1] [2] [3]

El mecanismo de la reacción transcurre en dos etapas:
Etapa 1. Los iones cianuro actúan como nucleófilos atacando al carbono carbonilo. El ácido cianhídrico es demasiado débil para generar cantidades importantes de cianuro, por ello, se añade cianuro de sodio o potasio al medio, garantizando la cantidad suficiente de cianuro para que la reacción transcurra en buen rendimiento.



[1] [4]

Etapa 2. En este paso el ión alcóxido **[4]** se protona arrancando hidrógenos al ácido cianhídrico. En esta etapa se regeneran los iones cianuro.



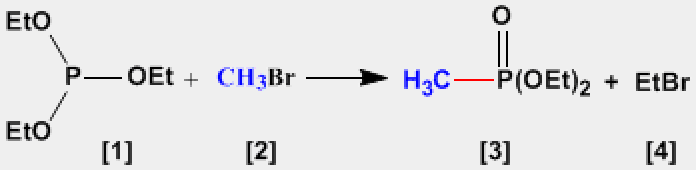
[4] [3]

Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

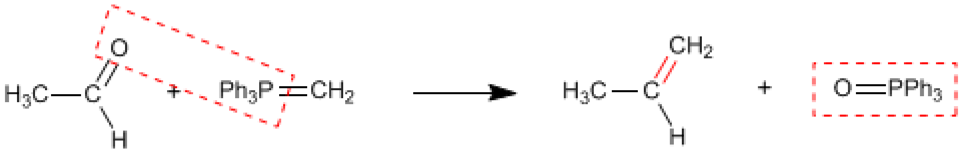
Arbuzov (Reacción)

La reacción de Abuzov se emplea en la síntesis de fosfonatos **[3]** a partir de fosfitos **[1]**. Los fosfonatos obtenidos en la síntesis de Abuzov se emplean como materiales de partida en la síntesis de Horner-Wittig.



Reacción de Wittig

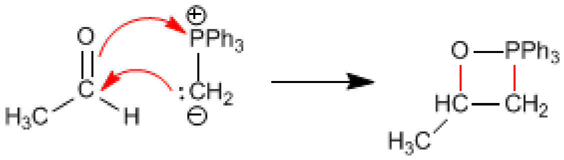
La reacción de Wittig emplea Iluros de fósforo **[2]** para transformar aldehídos y cetonas **[1]** en alquenos **[3]**. Como subproducto se obtiene el óxido de trifenilfosfina **[4].**



[1] [2] [3] [4]

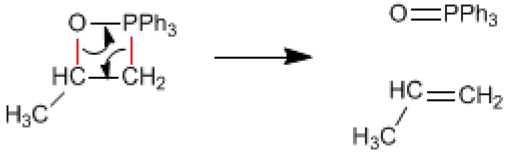
En el mecanismo de la reacción el iluro y el carbonilo se combinan para formar un oxafosfetano que rompe dejando libre el alqueno final.

Etapa 1. El etanal y el iluro se combian formando el fosfetano.



[1] [2] [5]

Etapa 2. El fosfetano rompe formando el alqueno y oxido de trifenilfosfina.

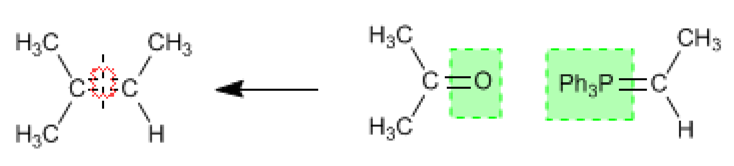


[4]

[3]

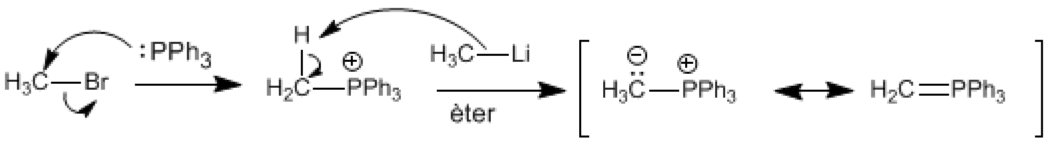
[5]

Ejemplo - Obtener mediante Wittig el 2-Metilbut-2-eno

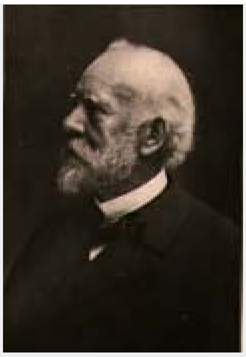


Se rompe el alqueno por el doble enlace y a cada carbono se le agrega el grupo encerrado en verde.

Los **iluros de fósforo** se preparan mediante reacción de haloalcanos y trifenilfosfina, seguido de desprotonación del carbono con base fuerte (organometálicos de litio).



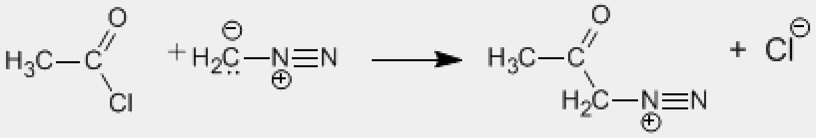
Charles Friedel (1832 - 1899)



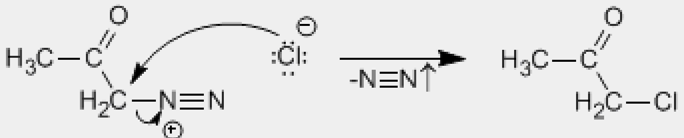
Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.



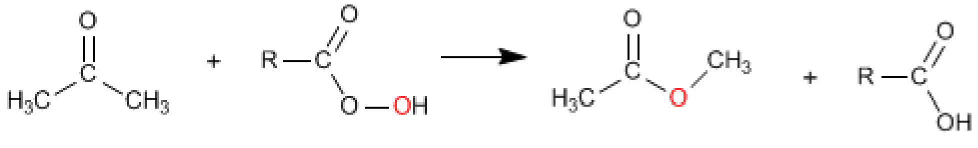
[1] [2] [3] [4]



[3] [4] [5]

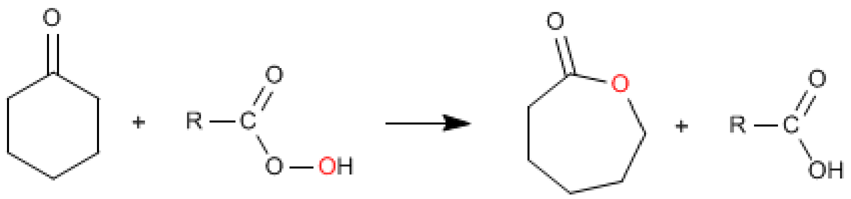
Oxidación de Baeyer Villiger

La reacción de cetonas **[1]** con perácidos **[2]** produce ésteres **[3]**. El oxígeno del perácido se inserta entre el carbono carbonilo y el carbono alfa de la cetona. Esta reacción fue descrita por Adolf von Baeyer y Victor Villiger in 1899.



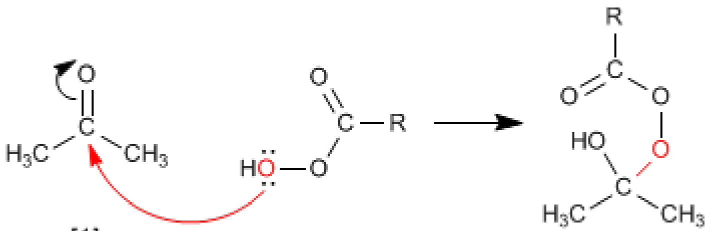
[1] [2] [3] [4]

A partir de cetonas cíclicas se obtienen ésteres cíclicos (lactonas)



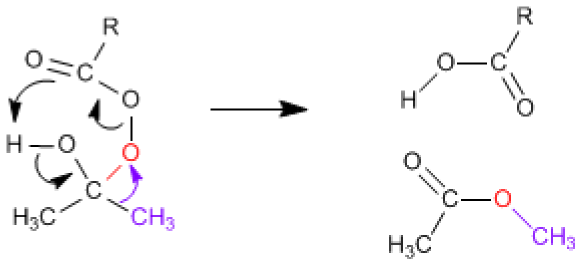
El mecanismo de Baeyer Villiger comienza con el ataque nucleófilo del perácido sobre el carbonilo, seguido de la migración del sustituyente desde el grupo carbonilo al oxígeno del perácido.

Etapa 1. Adición del perácido al carbonilo



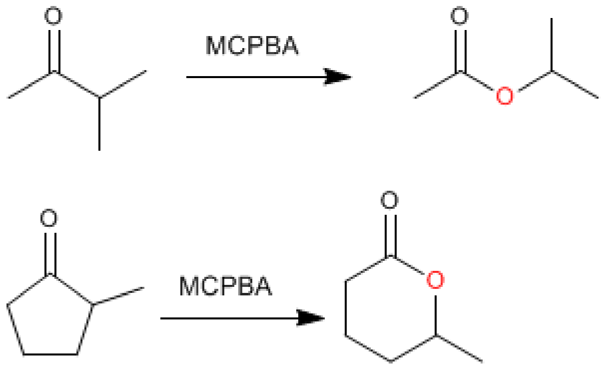
[1] [2]

Etapa 2. Migración del sustituyente desde carbono carbonilo hacia el oxígeno (rojo)

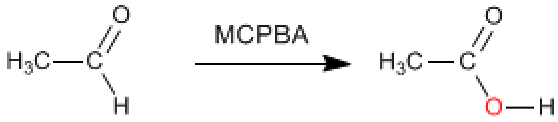


Cuando la cetona tiene dos sustituyentes diferentes migra mejor el más sustituido. Existe un orden de migración que nos ayuda a decidir que sustituyente pasa a unirse al oxígeno del perácido.

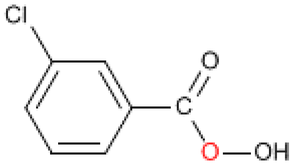
Orden de migración: H > carbono terciario > ciclohexilo > carbono secundario » fenilo > carbono primario > metilo



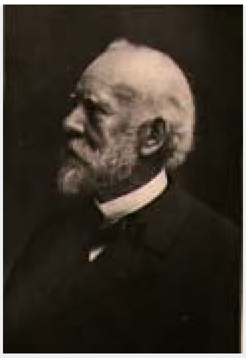
Como puede observarse en el orden de migración, el grupo que mejor migra, por su pequeño tamaño, es el hidrógeno, por ello, al tratar aldehídos con perácidos se produce la migración del hidrógeno formándose ácidos carboxílicos.



El **MCPBA** (Ácido meta-cloroperoxibenzoico) es un perácido ampliamente utilizado en la epoxidación de alquenos y también en Baeyer-Villger. La fórmula del MCPBA se muestra a continuación.



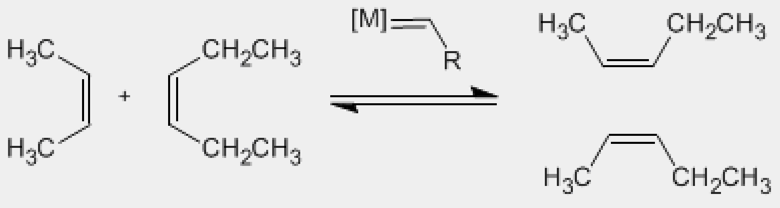
Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

Metátesis de Alquenos

En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.

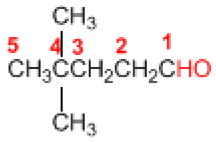


[1] [2] [3]

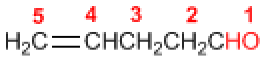
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Reglas IUPAC

Regla 1. Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación -ano del alcano correspondiente por -al. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).

Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo -dial.



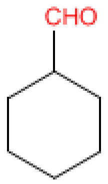
4,4-Dimetilpentanal



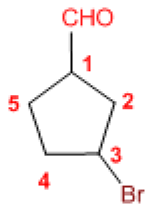
Hex-4-enal

Hexanodial

Regla 2. El grupo -CHO se denomina -carbaldehído. Este tipo de nomenclatura es muy útil cuando el grupo aldehído va unido a un ciclo. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.

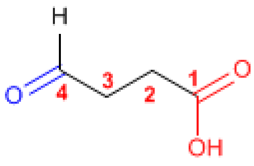


Ciclohexanocarbaldehído

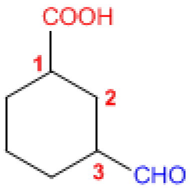


3-Bromociclopentanocarbaldehido

Regla 3. Cuando en la molécula existe un grupo prioritario al aldehído, este pasa a ser un sustituyente que se nombra como oxo- o formil-.



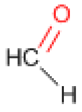
Àcido 4-oxobutanoico



Àcido 3-formilciclohexanocarboxílico

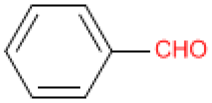
Tanto -carbaldehído como formil- son nomenclaturas que incluyen el carbono del grupo carbonilo. -carbaldehído se emplea cuando el aldehído es grupo funcional, mientras que formil- se usa cuando actúa de sustituyente.

Regla 4. Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



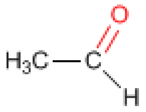
Formaldehído

(Metanal)



Benzaldehído

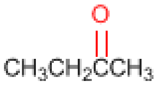
(Bencenocarbaldehído)



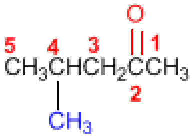
Acetaldehído

(Etanal)

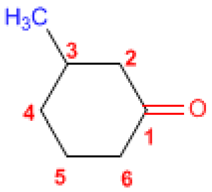
Regla 5. Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación -ano del alcano con igual longitud de cadena por -ona. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butanona

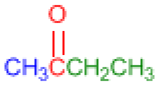


4-Metil-2-pentanona

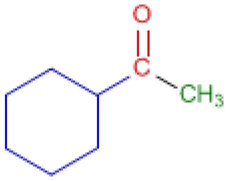


3-Metilciclohexanona

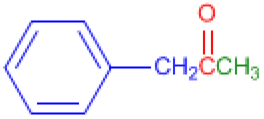
Regla 6. Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra cetona.



Etil metil cetona

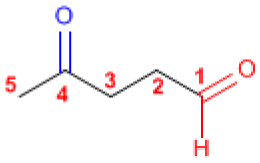


Ciclohexil metil cetona

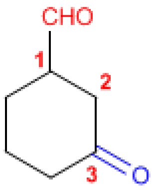


Fenil metil cetona

Regla 7. Cuando la cetona no es el grupo funcional de la molécula pasa a llamarse oxo-.



4-Oxopentanal

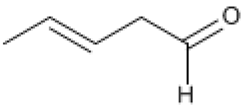


3-Oxociclohexanocarbaldehído

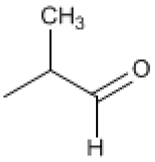
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.1

Nombra los siguientes aldehídos y cetonas:

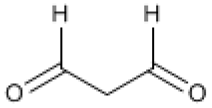
a)



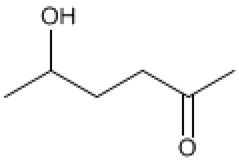
b)



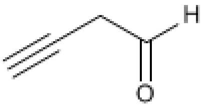
c)



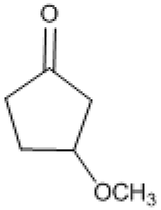
d)



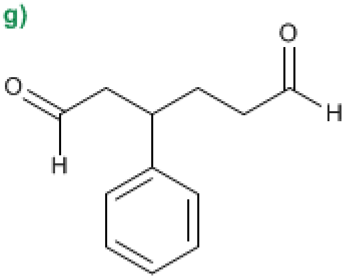
e)



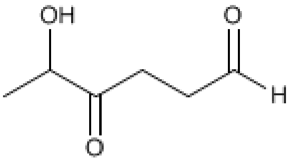
f)



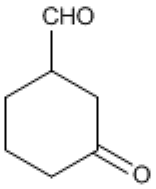
g)



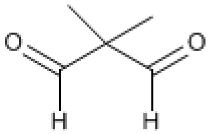
h)



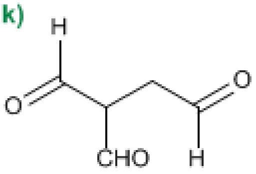
i)



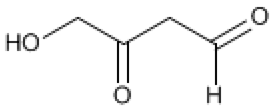
j)



k)

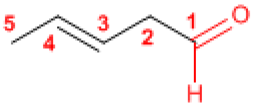


l)

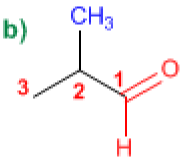


Solución

a)



b)



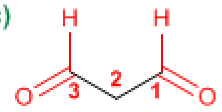
1. Cadena principal: 5 carbonos (pentano)

2. Numeración: comienza en el aldehído (grupo funcional)
Grupo funcional: aldehído
3. Nombre: Pent-3-enal

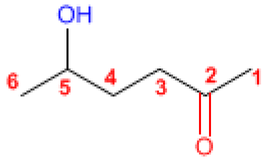
1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Numeración: localizador más bajo al aldehído.
3. Grupo funcional: aldehído
4. Sustituyentes: metilo en 2.
5. Nombre: 2-Metilpropanal

Los aldehídos y cetonas son prioritarios sobre alquenos y alquinos, y se numeran otorgándoles el localizador más bajo

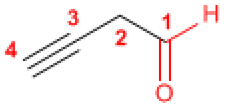
c)



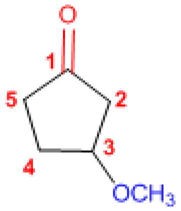
d)



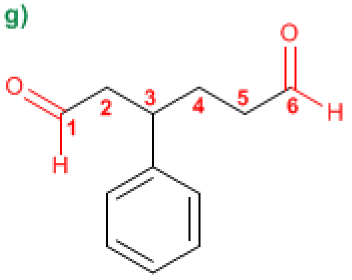
e)



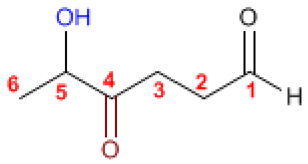
f)



g)



h)



1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehido)
3. Nombre: Propanodial

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: asignar el menor localizador a la cetona
4. Sustituyentes: hidroxi en 5.
5. Nombre: 5-Hidroxihexan-2-ona

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Nombre: But-3-inal

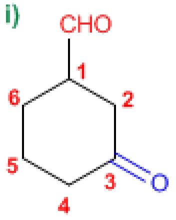
1. Cadena principal: ciclo de 5 miembros (ciclopentano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: comienza en la cetona y prosigue hacia el sustituyente
4. Sustituyentes: metoxi en 3.
5. Nombre: 3-Metoxiciclopentanona

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehido (dialdehido)
3. Numeración: comienza en el extremo que otorga al fenilo el localizador más bajo.
4. Sustituyentes: fenilo en 3.
5. Nombre: 3-Fenilhexanodial

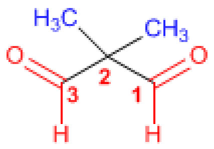
1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: hidroxi en 5 y oxo en 4.
5. Nombre: 5-Hidroxi-4-oxohexanal

Los aldehídos son prioritarios sobre las cetonas que pasan a nombrarse como sustituyentes (oxo-)

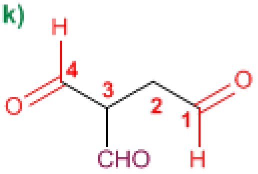
i)



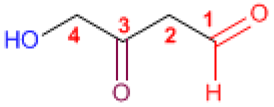
j)



k)



l)



1. Cadena principal: ciclo de 6 miembros (ciclohexano)
2. Grupo funcional: aldehído (-carbaldehído)
3. Numeración: menor localizador al grupo -CHO (este no se numera)
4. Sustituyentes: cetona (oxo-) en 3
5. Nombre: 3-Oxociclohexanocarbaldehído

1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Sustituyentes: metilos en 2,2.
4. Nombre: 2,2-Dimetilpropanodial

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Sustituyentes: formil en 3
4. Nombre: 3-Formilbutanodial

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: hidroxi en 4 y oxo en 3.
5. Nombre: 4-Hidroxi-3-oxobutanal

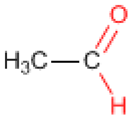
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.2

Dibuja la estructura de los siguientes aldehídos y cetonas:

a) Etanal (acetaldehído)
b) 3-Metilbutanal
c) Benzaldehído
d) 4-Hidroxiciclohexanocarbaldehído
e) 3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído
f) 2-Metil-2,5-octanodiona
g) 2,5-Dioxooctanodial
h) 1,3-Ciclohexanodiona
i) 3-Metil-3-pentenal
j) 3-Oxobutanal
k) 3-Hidroxiciclopentanona
l) 4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal

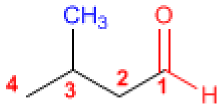
Solución

a)



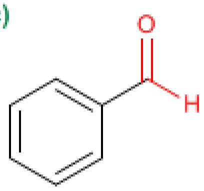
Etanal (acetaldehído)

b)



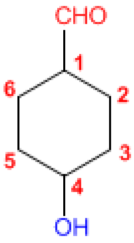
3-Metilbutanal

c)



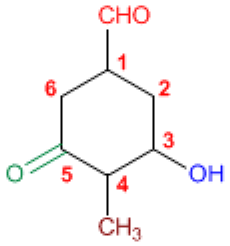
Benzaldehído

d)



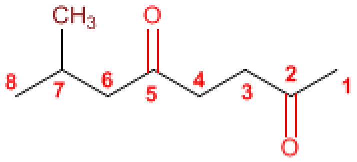
4-Hidroxiciclohexanocarbaldehído

e)



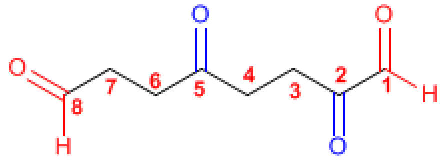
3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído

f)



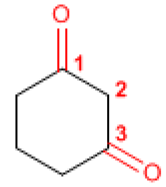
7-Metil-2,5-octanodiona

g)



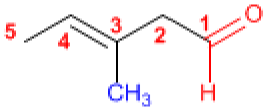
2,5-Dioxooctanodial

h)



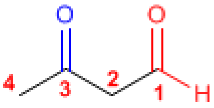
1,3-Ciclohexanodiona

i)



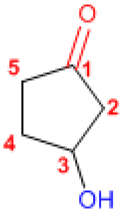
3-Metil-3-pentenal

j)



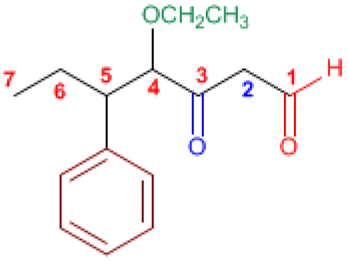
3-Oxobutanal

k)



3-Hidroxiciclopentanona

l)

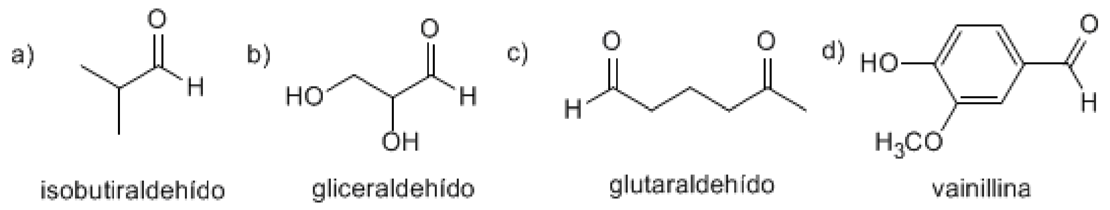


4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal

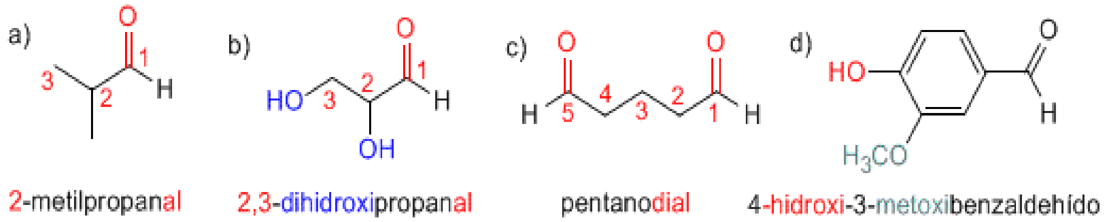
PROBLEMAS RESUELTOS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Aldehídos y Cetonas: Problema 1

1) A continuación se dan nombres comunes y las fórmulas estructurales de algunos compuestos carbonílicos. Indique el nombre correspondiente según la IUPAC.



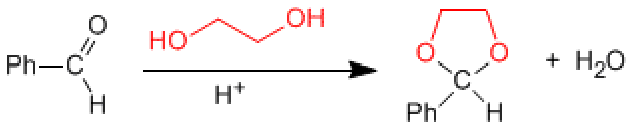
Solución



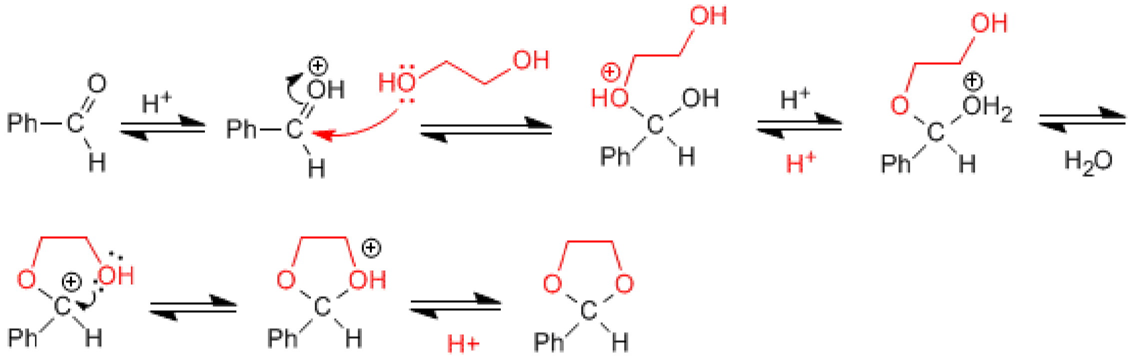
Aldehídos y cetonas: Problema 2

Dibuje la estructura del acetal que se forma cuando el benzaldehído se calienta con 1,2-etanodiol en medio ácido. Escriba un mecanismo detallado que justifique su formación. Describa paso a paso la hidrólisis de este acetal en medio ácido acuoso.

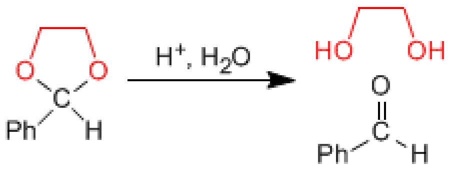
SOLUCIÓN



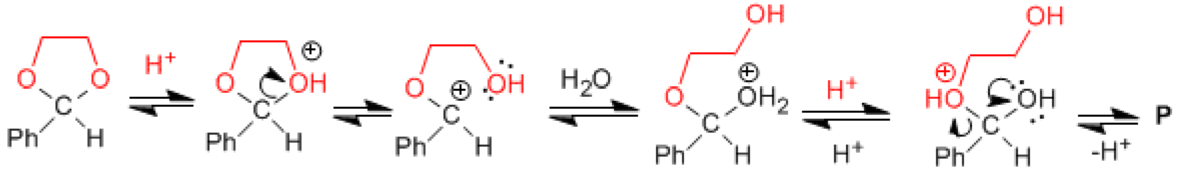
Mecanismo de formación del acetal:



La hidrólisis del acetal en medio ácido acuoso sigue es etapas inversas a la síntesis.



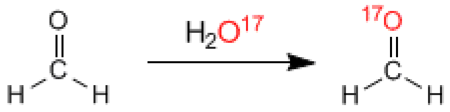
Mecanismo de hidrólisis del acetal cíclico.



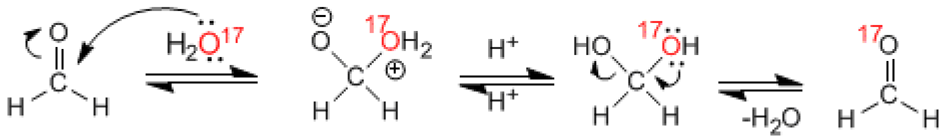
Aldehídos y Cetonas: Problema 3

Cuando se disuelve formaldehido en agua marcada con ^{17}O, se observa que después de unas horas tanto el hidrato del formaldehido como el formaldehido han incorporado el isótopo ^{17}O. Sugiera una explicación razonable de este hecho.

SOLUCION



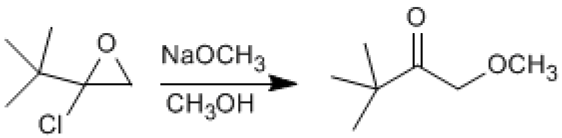
Mecanismo:



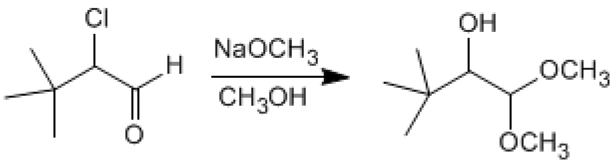
Aldehídos y Cetonas: Problema 4

Sugiera un mecanismo razonable para una de las siguientes reacciones:

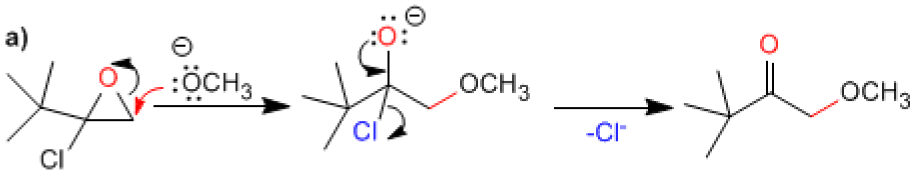
a)



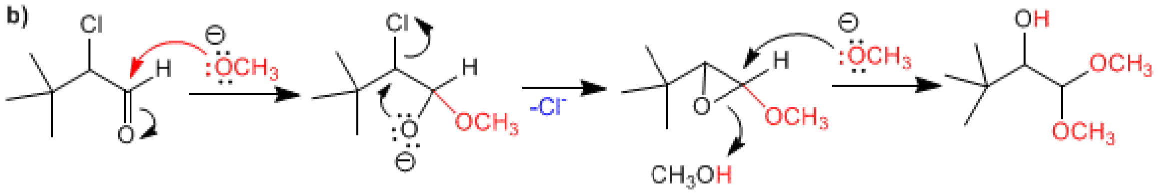
b)



SOLUCION



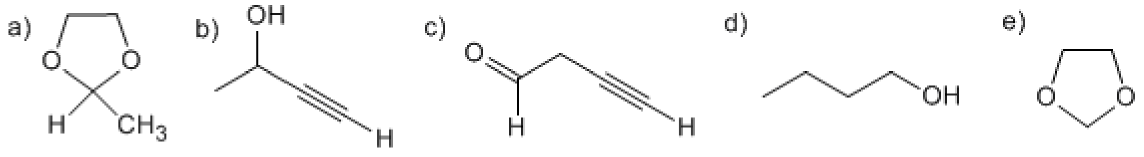
La primera etapa consiste en la apertura del oxaciclopropano sobre el carbono menos sustituido. En la segunda etpa, la cesión del par del oxígeno elimina el cloro, formándose un carbonilo.



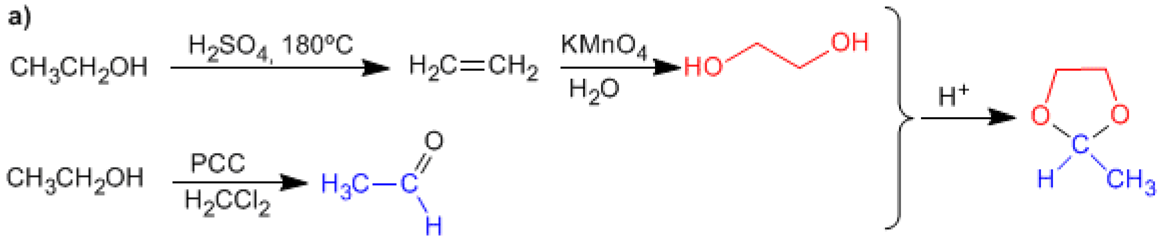
En el primer paso hay dos posibles posiciones de ataque; el carbono carbonilo y el carbono del cloro. Como el producto final no tiene metóxido en el carbono del cloro, atacamos al carbonilo. En la segunda etapa se produce una sustitución nucleófila intramolecular. Para terminar el metóxido abre el epóxido.

Aldehídos y Cetonas: Problema 5

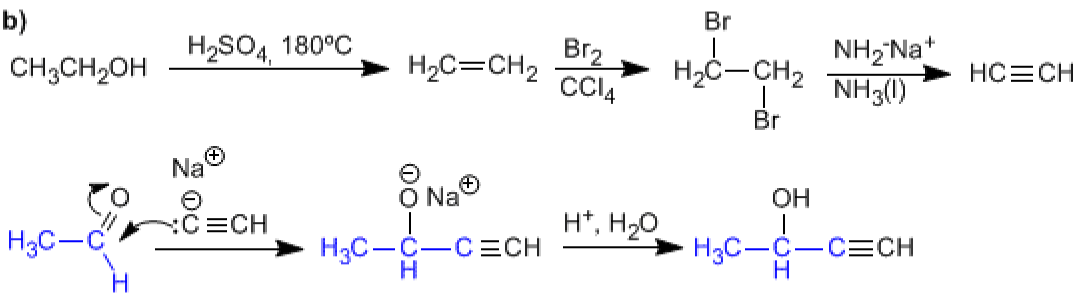
Usando etanol como fuente de todos los átomos de carbono y los reactivos que necesite, describa una síntesis eficiente de cada una de las sustancias siguientes:



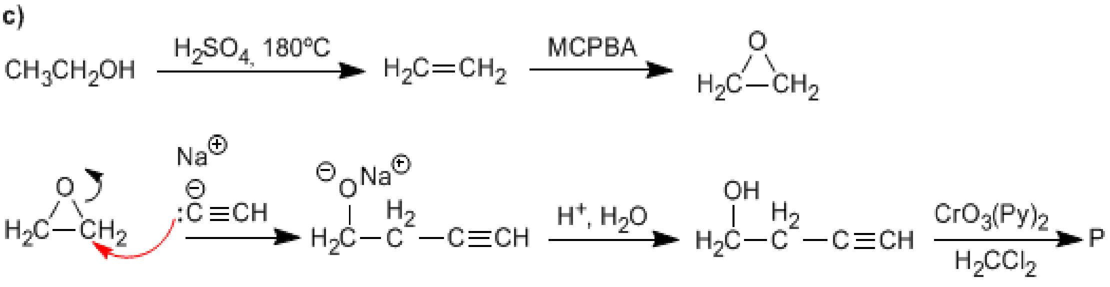
SOLUCIÓN



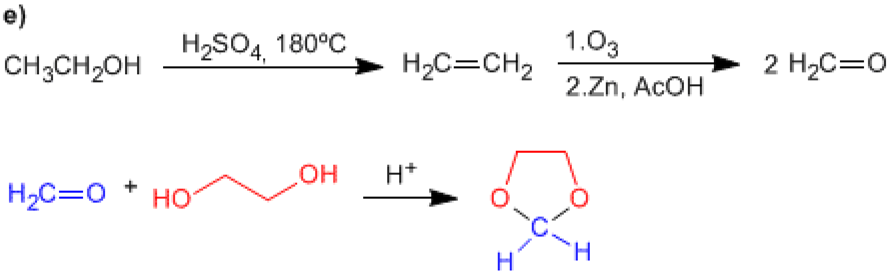
b)



c)

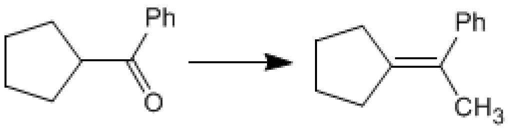


e)

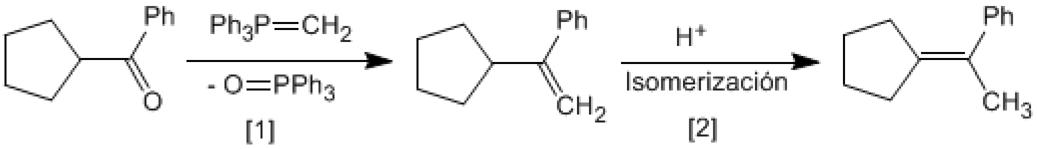


Aldehídos y Cetonas: Problema 6

Utilizando los reactivos necesarios, indicar las etapas que permiten realizar la siguiente transformación:



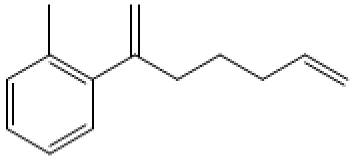
SOLUCIÓN



[1] Reacción de Wittig
[2] Isomerización en medio ácido, impulsada por la mayor estabilidad del alqueno interno.

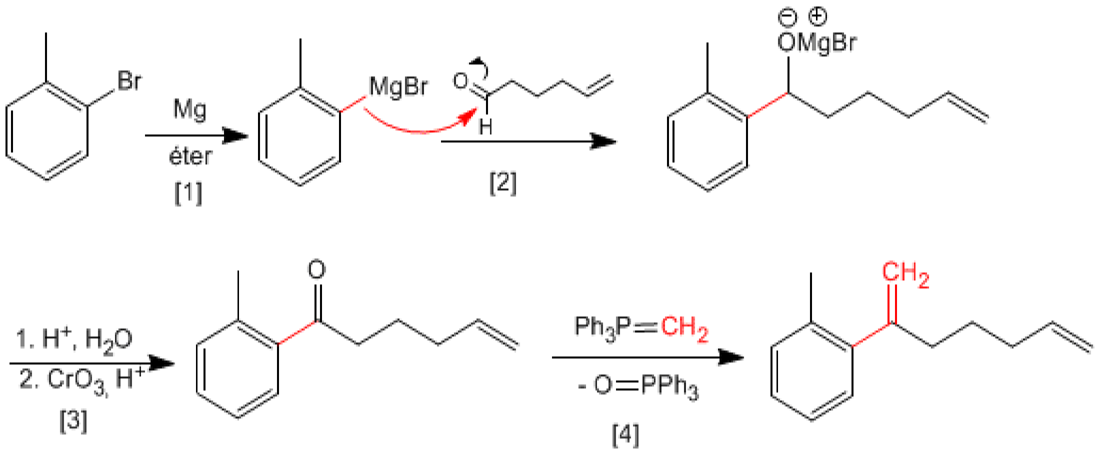
Aldehídos y Cetonas: Problema 7

A partir de 5-hexenal y o-bromotolueno obtener el siguiente producto.



Pueden ser necesarios reactivos orgánicos e inorgánicos adicionales.

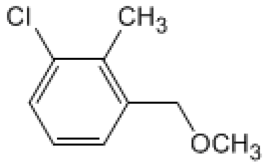
SOLUCIÓN



[1] Formación del magnesiano
[2] Ataque nucleófilo del magnesiano al carbonilo.
[3] Hidrólisis y posterior oxidación del alcohol secundario.
[4] Reacción de Wittig entre la cetona y el trifenilmetilenfosforano.

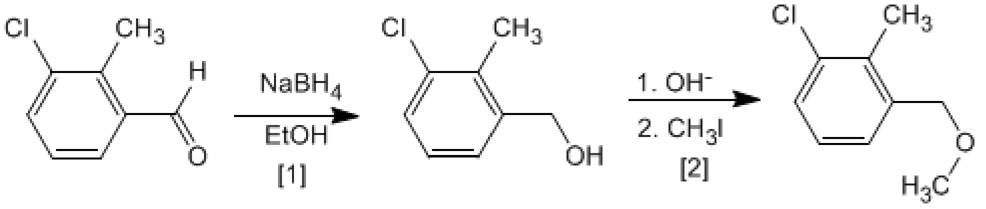
Aldehídos y Cetonas: Problema 8

Obtener a partir de 3-cloro-2-metilbenzaldehído y de los reactivos necesarios



el compuesto siguiente:

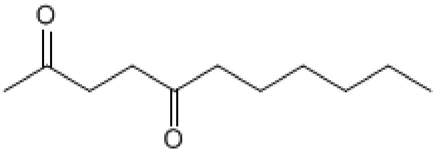
SOLUCIÓN



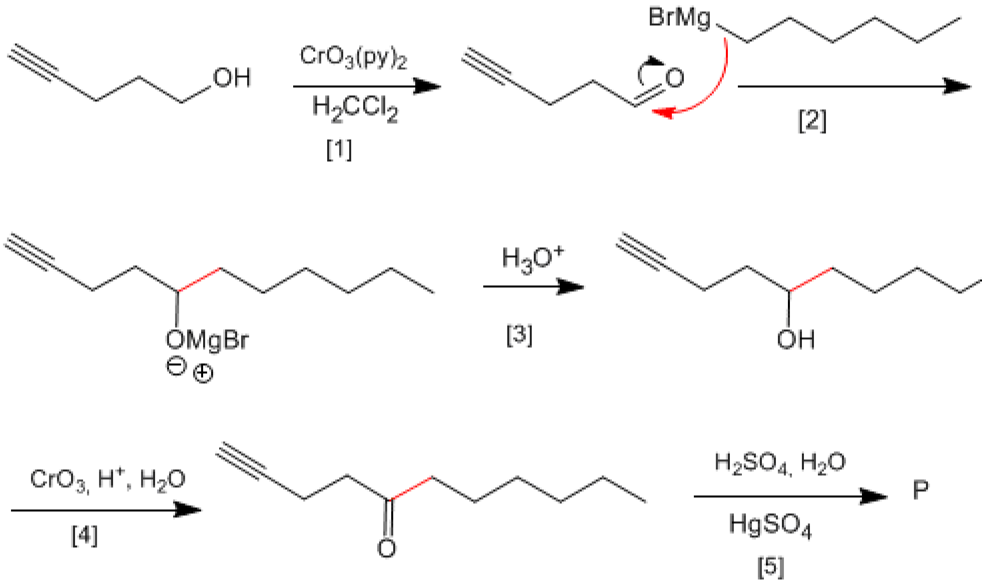
[1] Reducción del aldehído a alcohol

[2] Síntesis de Williamson de éteres.

Aldehídos y Cetonas: Problema 9

A partir de 4-pentin-1-ol obtener: 

SOLUCIÓN

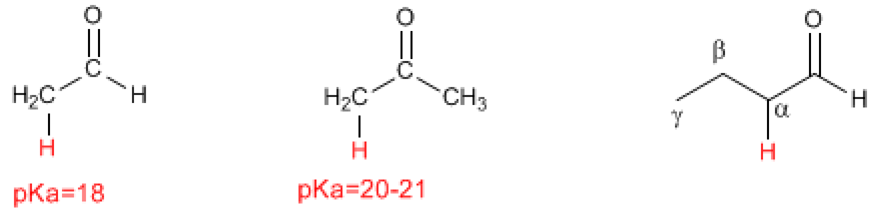


[1] Oxidación del alcohol a aldehído
[2] Formación del enlace carbono-carbono mediante organometálicos de magnesio
[3] Protonación del alcohol
[4] Oxidación del alcohol con Jones (Puedes utilizar también $CrO_3(py)_2$)
[5] Hidratación Markovnikov del alquino, para formar cetonas

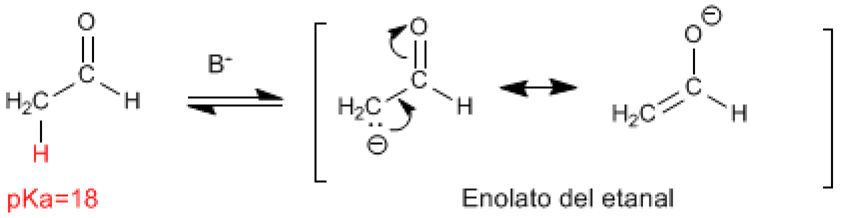
TEORÍA DE ENOLES Y ENOLATOS

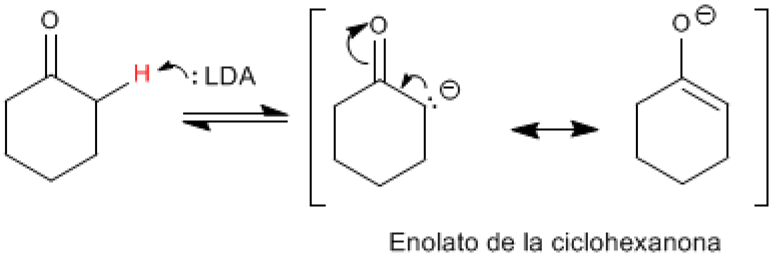
Formación de Enolatos

Los aldehídos y cetonas presentan hidrógenos ácidos en la posición vecina al grupo carbonilo, conocida como posición alfa. Estos hidrógenos presentan un pKa comprendido entre 18 y 21.



La acidez de los hidrógenos ɑ es debida a la estabilización de la base conjugada (enolato) por resonancia.

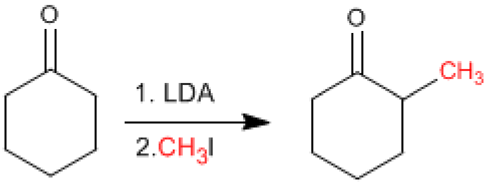




Alquilación de Enolatos

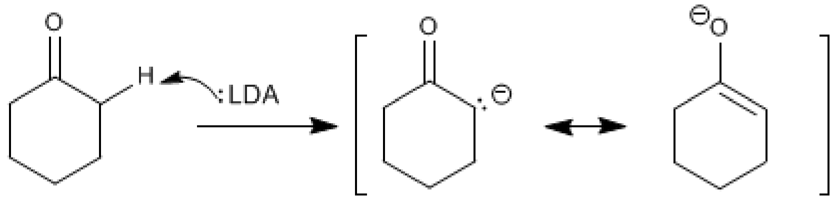
Los enolatos actúan como nucleófilos a través del carbono atacando a un gran número de electrófilos (haloalcanos, epóxidos, carbonilos, ésteres.....). En este punto nos fijaremos en la reacción entre enlolatos y haloalcanos, que permite añadir cadenas carbonadas a la posición a de la cadena.

La Ciclohexanona se convierte en 2-Metilciclhexanona por tratamiento con LDA seguido de yoduro de metilo.

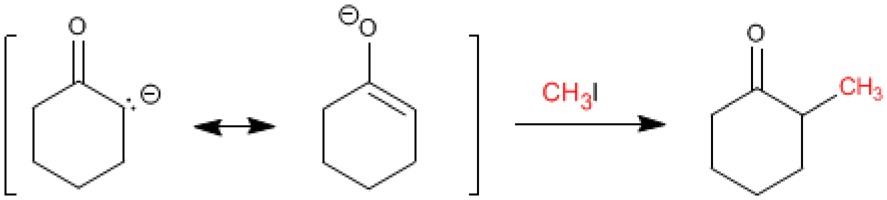


Etapas del mecanismo por el que se alquila la ciclohexanona:

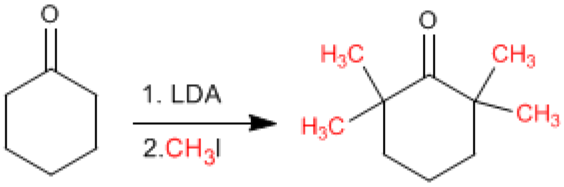
Etapa 1. Formación del enolato



Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el haloalcano (Reacción de tipo S_N2)



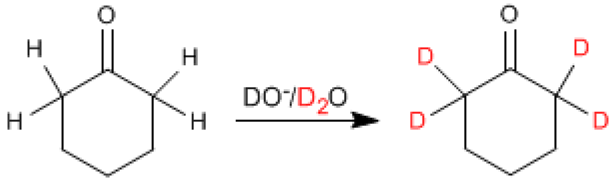
Las reacciones de alquilación tienen dos importantes problemas.
1. Competencia con la condensación aldólica. Los carbonilos en medio básico tienden a condensar para formar aldoles.
2. La reacción es difícil de controlar y tiende a polialquilar el carbonilo.



Ciclohexanona polialquilada

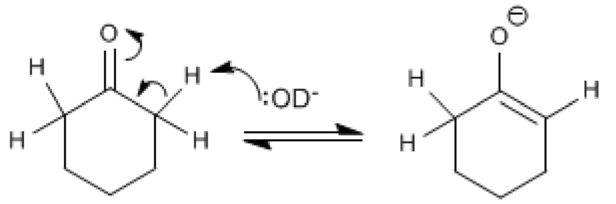
Intercambio hidrógeno - Deuterio

Los aldehídos y cetonas intercambian sus hidrógenos a por deuterios cuando se tratan con DO^-/D_2O o con D^+/D_2O. En medios básicos la reacción transcurre a través de enolatos y en medios ácidos los intermedios formados son enoles.

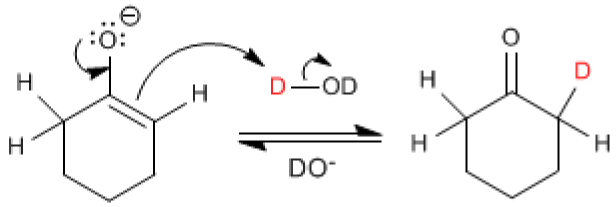


El mecanismo del intercambio hidrógeno-deuterio transcurre en los siguientes pasos:

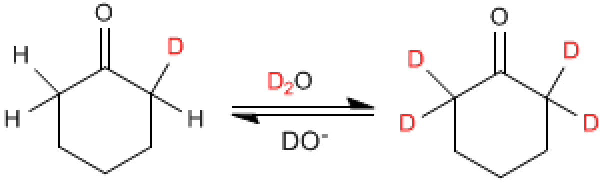
Etapa 1. Formación del enolato



Etapa 2. Transferencia del deuterio al enolato



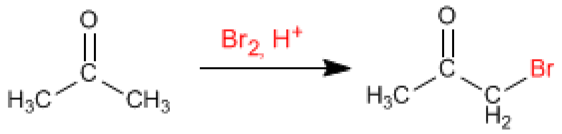
Etapa 3. Sustitución del resto de hidrógenos



Halogenación de aldehídos y cetonas

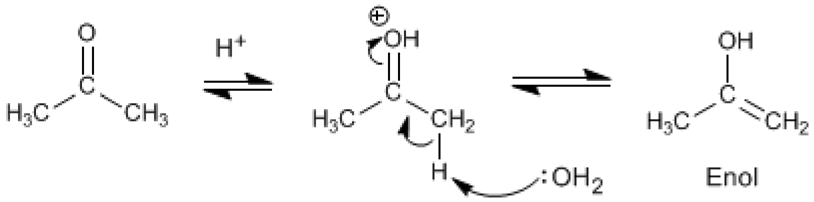
Los aldehídos y cetonas reaccionan con halógenos en medios ácidos o básicos produciéndose la sustitución de hidrógenos a por halógenos.

Halogenación de la propanona en medio ácido:

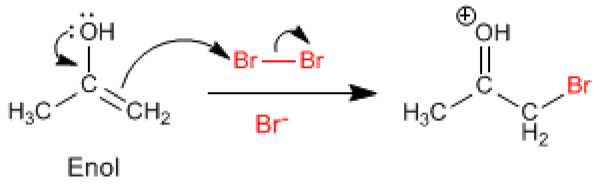


El mecanismo de halogenación en **medio ácido** tiene las siguientes etapas:

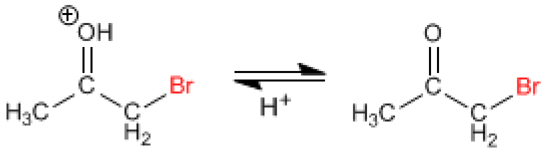
Etapa 1. Formación del enol



Etapa 2. Ataque nucleófilo del enol sobre el halógeno ayudado por la cesión del para del oxígeno.

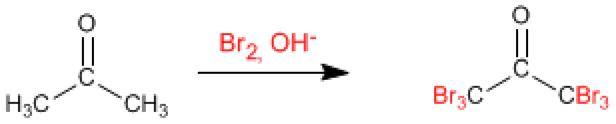


Etapa 3. Desprotonación



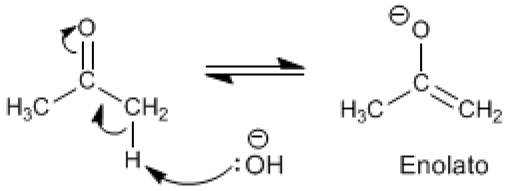
Trabajando con un equivalente de reactivo la halogenación para en una primera adición y no ocurren polialogenaciones. El paso clave del mecanismo es la formación del enol y esta etapa requiere protonar el oxígeno del carbonilo. Una vez halogenada la posición a el oxígeno se vuelve menos básico, debido al efecto electronegativo del bromo, protonándose peor .

Halogenación de la propanona en **medio basico**:

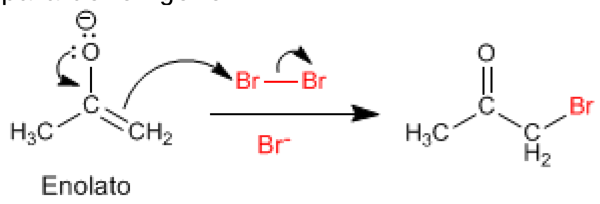


La halogenación en medio básico tiene el siguiente mecanismo:

Etapa 1. Formación del enolato



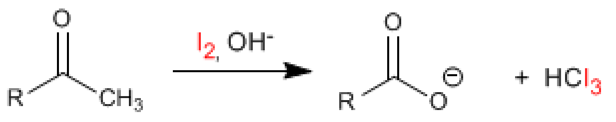
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el halógeno ayudado por la cesión del para del oxígeno.



Este mecanismo se repite otras 5 veces sustituyendo todos los hidrógenos a por halógenos. En este caso la reacción no para puesto que el producto halogenado es más reactivo que la propanona de partida. La base arranca mejor los hidrógenos en el producto halogenado (son más ácidos), haciendo imposible parar la reacción.

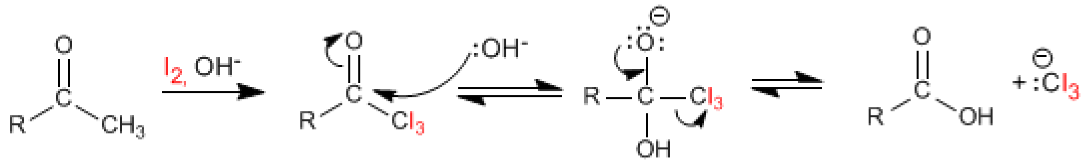
Reacción del Haloformo (Yodoformo)

Las cetonas metílicas **[1]** reaccionan con halógenos en medios básicos generando carboxilatos **[2]** y haloformo [**3**].



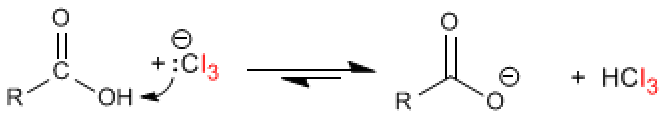
[1] [2] [3]

El mecanismo consiste en halogenar completamente el metilo, sustituyendo en una etapa posterior el grupo $-CX_3$ formado por -OH.



[1] [4] [5] [6] [7]

El grupo CI_3^- es muy básico y desprotona el ácido carboxílico formándose yodoformo y el carboxilato.

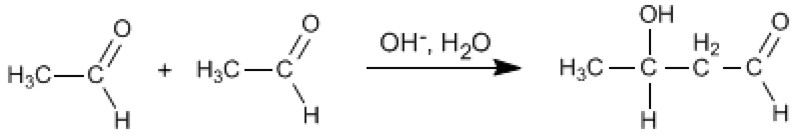


[6] [7] [2] [3]

Esta reacción (con yodo) puede emplearse como ensayo analítico para identificar cetonas metílicas aprovechando que el yodoformo precipita de color amarillo.

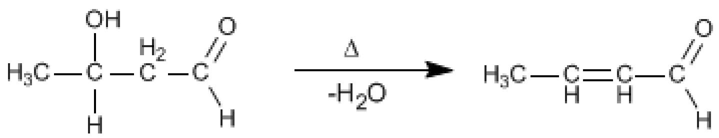
Condensación Aldólica

Aldehídos y cetonas [1] condensan en medios básicos formando aldoles [2]. Esta reacción se denomina condensación aldólica.



[1] [2]

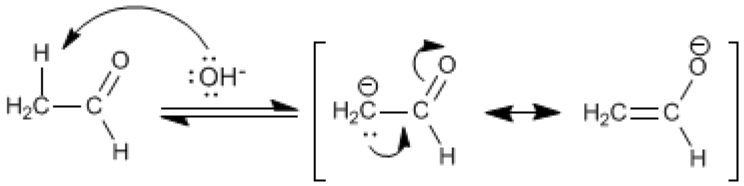
El aldol [2] formado deshidrata en el medio básico por calentamiento para formar un α,β-insaturado [3].



[2] [3]

El mecanismo de la condensación aldólica transcurre con formación de un enolato, que ataca al carbonilo de otra molécula. En esta condensación se forma un enlace carbono-carbono entre el carbonilo de una molécula y el carbono α de la otra.

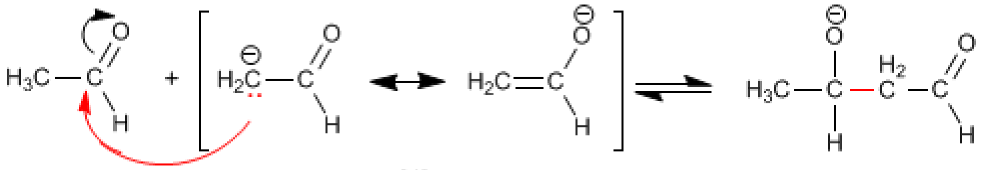
Etapa 1. Formación del enolato



[1] [4]

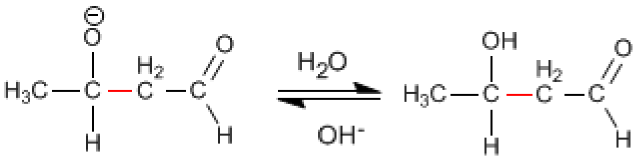
La base despotona el carbono alfa del etanal [1] generando el enolato [4] estabilizado por resonancia.

Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el carbonilo



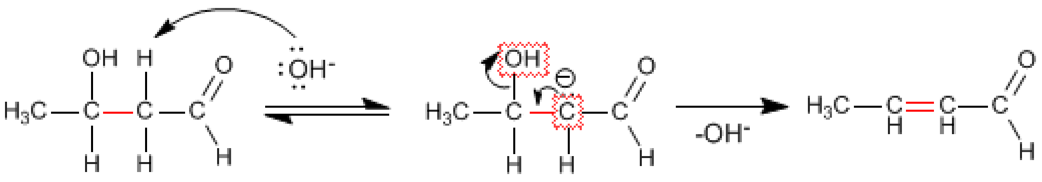
[1] [4] [5]

Etapa 3. Protonación



[5] [2]

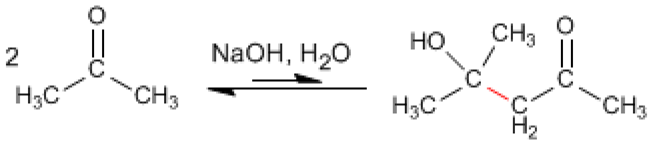
Etapa 4. Deshidratación del aldol



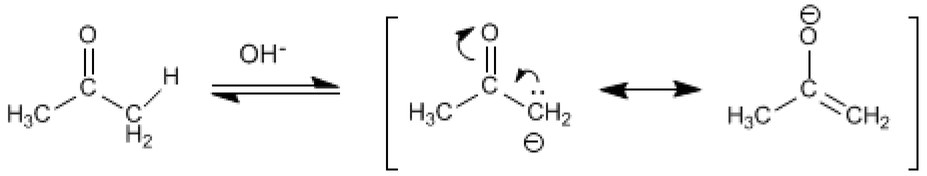
[2] [6] [3]

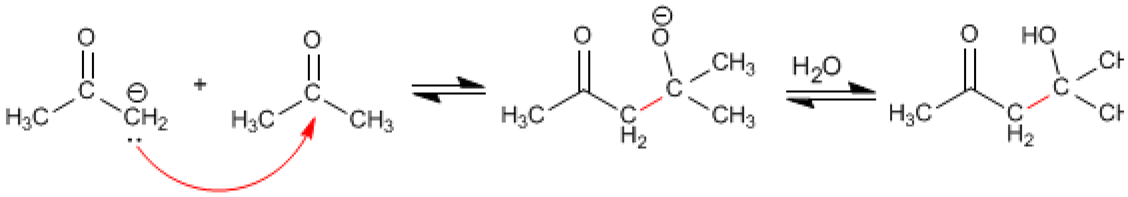
Condensación aldólica con cetonas

Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos y dan un rendimiento muy bajo en la condensación aldólica. Asi, dos moléculas de propanona condensan para formar el aldol correspondiente con un rendimiento del 2%. Se pueden conseguir porcentajes elevados del producto separándolo del medio de reacción según se va formando, o bien, calentando para deshidratarlo. De ambas formas los equilibrios de la aldólica se desplazan hacia el producto final.

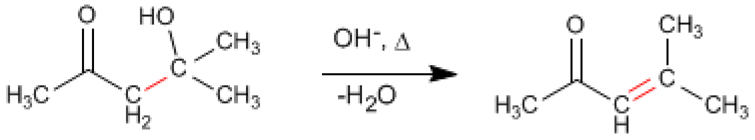


Mecanismo de la reacción:



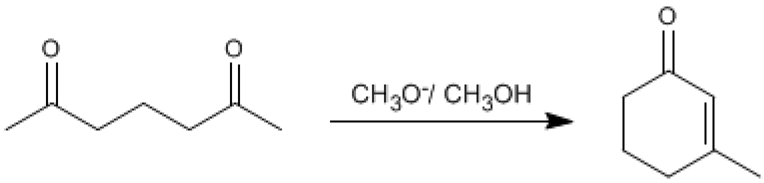


La deshidratación final permite el desplazamiento de los equilibrios. También se puede realizar una extracción del aldol del medio de reacción para favorecer la reacción.



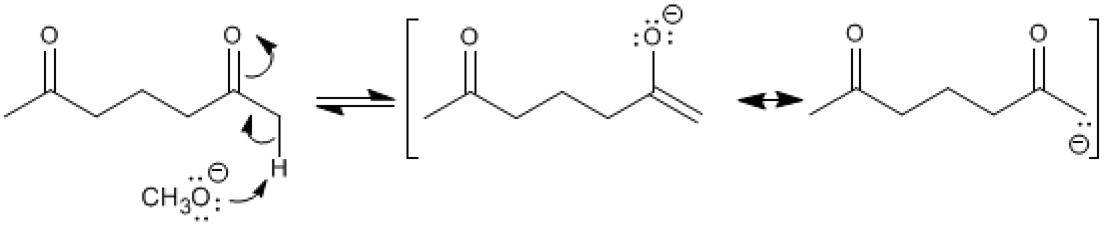
Condensación aldólica intramolecular

Los compuestos dicarbonílicos condensan mediante la aldólica intramolecular en medios básicos. En esta reacción se obtienen ciclos de cinco o seis miembros. Así, la 2,6-heptanodiona condensa con metóxido en metanol para formar el 3-metilciclohex-2-enona.

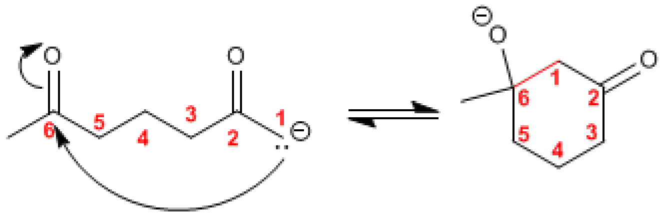


El mecanismo de la reacción transcurre a través de las siguientes etapas:

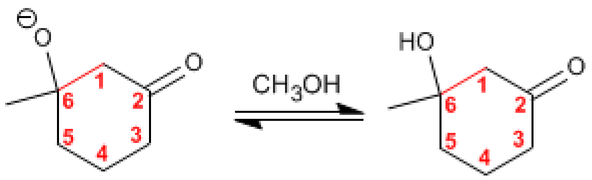
Etapa 1. Formación del enolato.



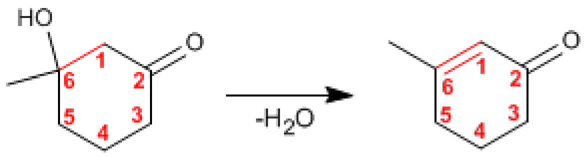
Etapa 2. Adición nucleófila intramolecular



Etapa 3. Protonación de la base del aldol



Etapa 4. Deshidratación del aldol

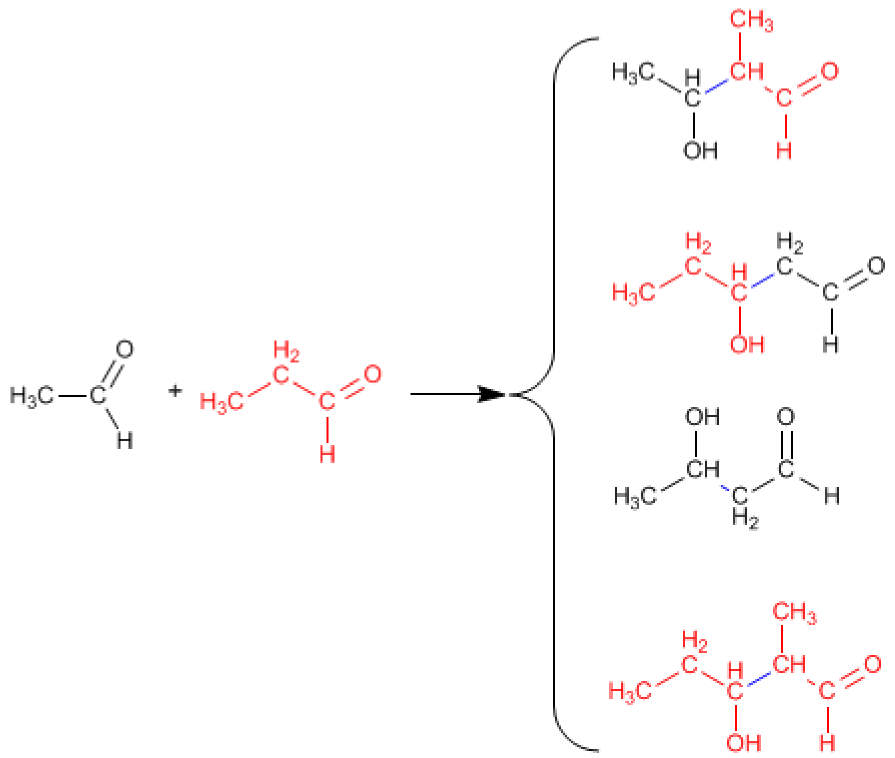


Condensación aldólica cruzada o mixta

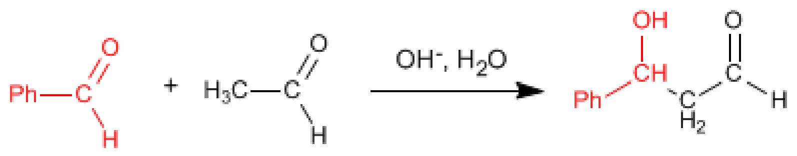
La reacción entre dos carbonilos diferentes se llama aldólica cruzada o mixta. Esta reacción sólo tiene utilidad sintética en dos casos:

1. Sólo uno de los carbonilos puede formar enolatos.
2. Uno de los carbonilos es mucho más reactivo que el otro.

En el resto de situaciones la aldólica mixta genera mezclas de cuatro productos. Veamos como ejemplo la condensación del etanal y propanal.

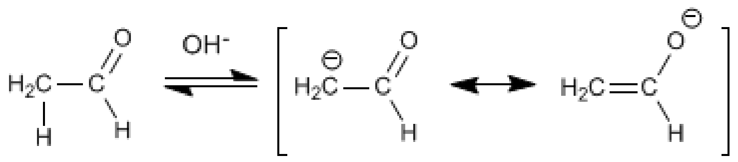


La condensación aldólica mixta del etanal con el benzaldehído genera un producto, cuando se trabaja en exceso de benzaldehído, debido a que el benzaldehído carece de hidrógenos en el carbono alfa y no puede formar enolatos.



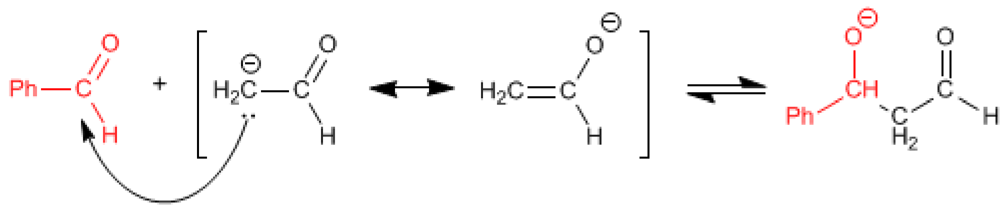
El mecanismo de esta reacción tiene lugar en las siguientes etapas:

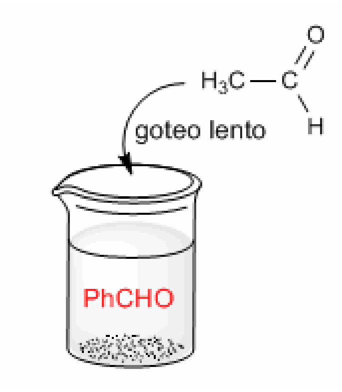
Etapa 1. Enolización del etanal



La formación de enolatos sólo puede tener lugar con el etanal, puesto que el benzaldehído carece de hidrógenos ácidos en el carbono alfa.

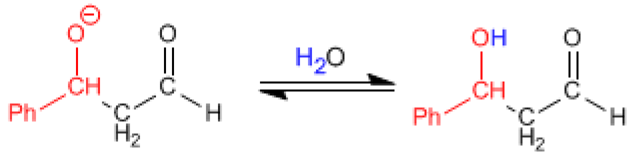
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato al benzaldehído.





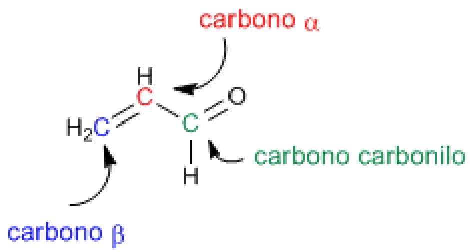
En esta etapa puede ocurrir el ataque del enolato de etanal sobre si mismo. Para evitarlo debe trabajarse en exceso de benzaldehído. Un procedimiento experimental muy usado para evitar la condensación del etanal consigo mismo es gotear léntamente el etanal sobre una disolución básica de benzaldehído

Etapa 3. Protonación



Síntesis de carbonilos alfa,beta-insaturados

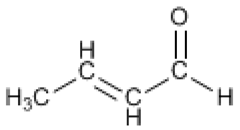
Los carbonilos α,β-insturados son compuestos orgánicos que tienen un doble enlace entre las posiciones α,β de un aldehído o cetona.



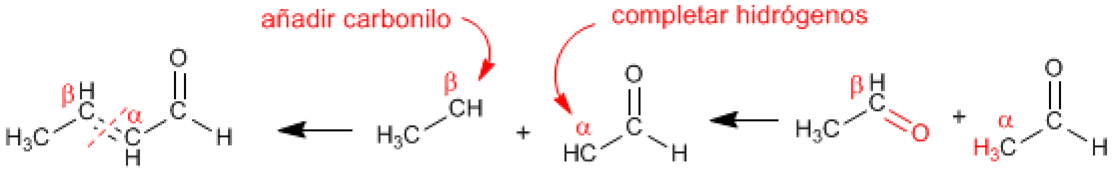
El propenal o acroleina es un carbonilo α,β-insaturado. Sus dos dobles enlaces conjugados le confieren una reactividad especial.

Existen 4 métodos importantes para la preparación de α,β-insaturados: condensación aldólica, halogenación del carbono α seguida de eliminación, oxidación de alcoholes alílicos y Wittig.

Método 1. Preparar mediante la condensación aldólica el siguiente compuesto.



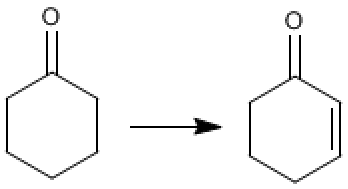
Empleamos la retrosíntesis para preparar el compuesto. Al ser de la familia de los α,β-insaturados se puede obtener mediante la condensación aldólica.



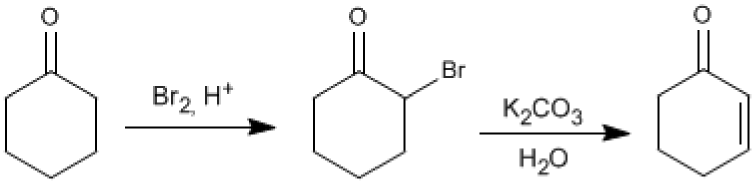
Sintones

Para obtener los reactivos que forman el α,β-insaturado se rompe por el doble enlace, obteniéndose los sintones (equivalentes sintéticos). Los reactivos se obtienen añadiendo al carbono β un carbonilo y completando los hidrógeno que faltan en el carbono α.

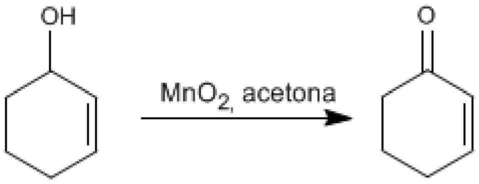
Ejemplo 2. Indicar como se puede realizar las siguiente transformación.



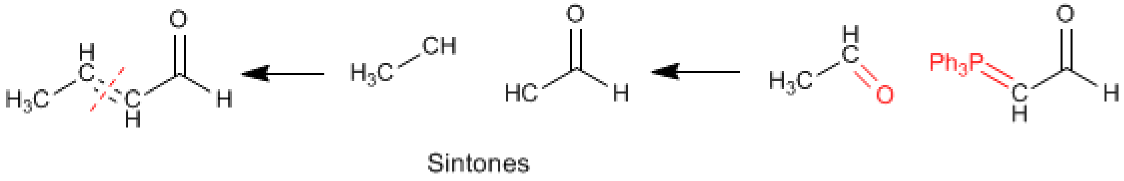
En una primera etapa se halogena la posición a del carbonilo. En la segunda etapa se realiza una eliminación que nos deja el producto final.



Método 3. La oxidación de alcoholes alílicos con dióxido de manganeso en acetona produce α,β-insaturados

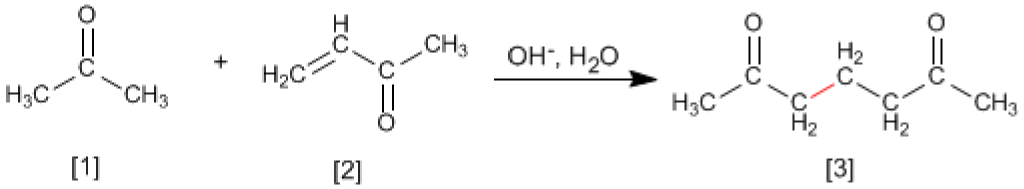


Método 4. Reacción de Wittig



Adición de Michael y anelación de Robinson

Los enolatos de aldehídos o cetonas se adicionan a los α,β-insaturados para formar 1,5-dicarbonilos. Esta reacción se denomina adición de Michael.

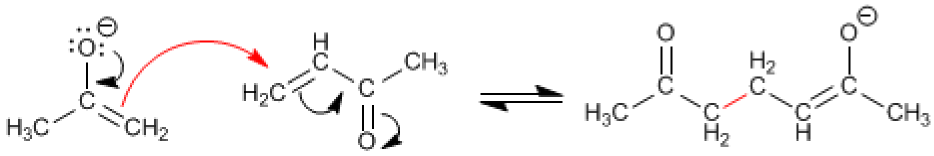


La propanona [1] reacciona con el α,β-insaturado [2] para formar el 1,5-dicarbonilo [3]

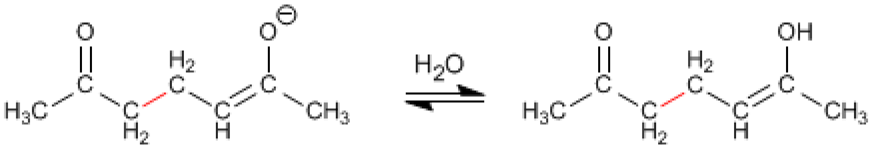
Mecanismo de la Adición de Michael:

Etapa 1. Formación del enolato.

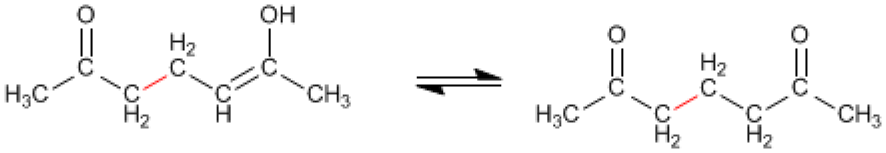
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato al carbono β del α,β-insaturado.



Etapa 3. Equilibrio ácido-base



Etapa 4. Tautomería ceto-enol



El producto de Michael puede condensar mediante una aldólica intramolecular, formando un α,β-insaturado. El conjunto de la adición de Michael y la aldólica final se conoce como reacción de Robinson

Chemsoft ®

Química Orgánica

Recopilación : 2da Edición - 2009

José A.

Química Orgánica

Recopilación: 2da Edición

Diciembre 2009

Por: José07070012

Índice:

i. Alcoholes

ii. Éteres

iii. Aldehídos y Cetonas

iv. Enoles y Enolatos

v. Benceno

Por: José07070012

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE ALCOHOLES

Alcoholes - características generales

Los alcoholes son compuesto orgánicos que contienen el grupo hidroxilo (-OH). El metanol es el alcohol más sencillo, se obtiene por reducción del monóxido de carbono con hidrógeno.

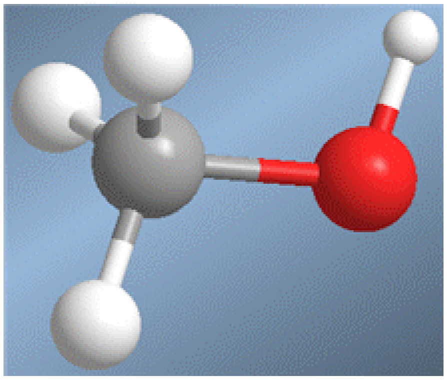
$$CO + 2H_2 \xrightarrow[400^{o}C]{ZnO\ /\ Cr_2O_3} CH_3OH$$

El metanol es un líquido incoloro, su punto de ebullición es 65ºC, miscible en agua en todas las proporciones y venenoso (35 ml pueden matar una persona)
La mitad del metanol producido se oxida a metanal (formaldehído), material de partida para la fabricación de resinas y plásticos.

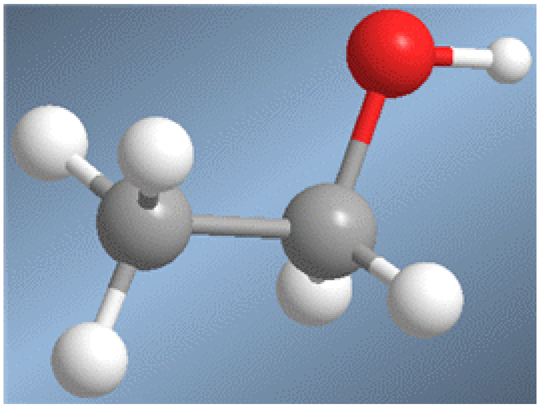
El etanol se obtiene por fermentación de materia vegetal, obteniéndose una concentración máxima de 15% en etanol. Por destilación se puede aumentar esta concentración hasta el 98%.
También se puede obtener etanol por hidratación del etileno (eteno) que se obtiene a partir del petróleo.

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4,\ H_2O} CH_3CH_2OH$$

El etanol es un líquido incoloro, miscible en agua en todas proporciones, con punto de ebullición de 78ºC. Es fácilmente metabolizado por nuestros organismos, aunque su abuso causa alcoholismo.



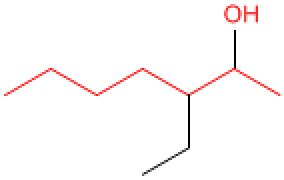
(metanol) CH_3OH



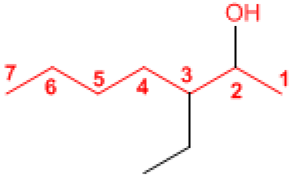
(etanol) CH_3CH_2OH

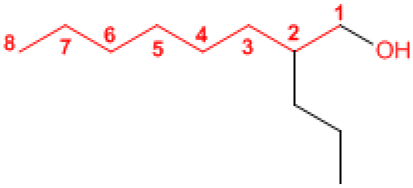
Nomenclatura de Alcoholes

Regla 1. Se elige como cadena principal la de mayor longitud que contenga el grupo -OH.

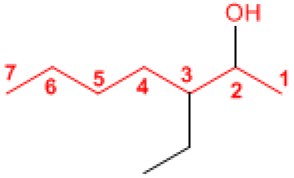


Regla 2. Se numera la cadena principal para que el grupo -OH tome el localizador más bajo. El grupo hidroxilo tiene preferencia sobre cadenas carbonadas, halógenos, dobles y triples enlaces.

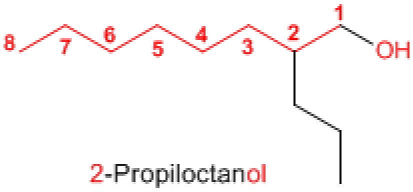




Regla 3. El nombre del alcohol se construye cambiando la terminación -o del alcano con igual número de carbonos por -ol

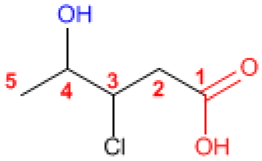


3-Etilheptanol

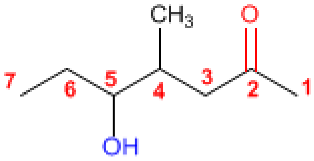


2-Propiloctanol

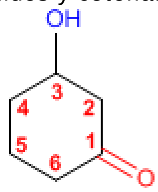
Regla 4. Cuando en la molécula hay grupos grupos funcionales de mayor prioridad, el alcohol pasa a serun mero sustituyente y se llama hidroxi-. Son prioritarios frente a los alcoholes: ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, haluros de alcanoilo, amidas, nitrilos, aldehídos y cetonas.



Ácido 3-cloro-4-hidroxipentanoico

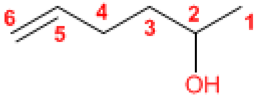


5-Hidroxi-4-metilheptanona

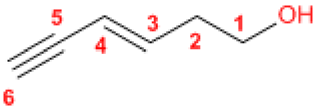


3-Hidroxiciclohexanona

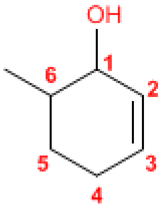
Regla 5. El grupo -OH es prioritario frente a los alquenos y alquinos. La numeración otorga el localizador más bajo al -OH y el nombre de la molécula termina en -ol.



Hex-5-en-2-ol



Hex-3-en-5-in-1-ol



6-Metilciclohex-2-en-1-ol

Acidez y basicidad de alcoholes

Los alcoholes son especies anfóteras (anfipróticas), pueden actuar como ácidos o bases. En disolución acuosa se establece un equilibrio entre el alcohol, el agua y sus bases conjugadas.

$$CH_3OH + H_2O \overset{Ka}{\rightleftharpoons} CH_3O^- + H_3O^+$$

Escribiendo la constante del equilibrio (Ka)

$$Ka = \frac{[H_3O^+][CH_3O^-]}{[CH_3OH]} = 10^{-15.5}$$

El pequeño valor de la constante nos indica que el equilibrio está totalmente desplazado a la izquierda. El logaritmo cambiado de signo de la constante de equilibrio nos da el pKa del metanol, parámetro que indica el grado de acidez de un compuesto orgánico.

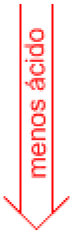
pKa = - log ka = 15.5

El aumento del pKa supone una disminución de la acidez. Asi, el metanol con un pka de 15.5 es ligeramente más ácido que el etanol con pka de 15.9.

El pKa de los alcoholes se ve influenciado por algunos factores como son el tamaño de la cadena carbonada y los grupos electronegativos

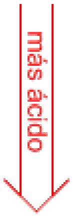
Al aumentar el tamaño de la cadena carbonada el alcohol se vuelve menos ácido.

CH_3OH	pKa = 15.5
CH_3CH_2OH	pKa = 15.9
$(CH_3)_2CHOH$	pKa = 17.1
$(CH_3)_3COH$	pKa = 18



Los grupos electronegativos (halógenos) aumentan la acidez de los alcoholes (bajan el pKa)

CH_3CH_2OH	pKa = 15.9
$ClCH_2CH_2OH$	pKa = 14,3
F_3CCH_2OH	pKa = 12,4



Síntesis de Alcoholes a partir de Haloalcanos

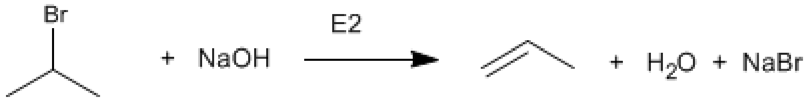
Los alcoholes se pueden obtener a partir de haloalcanos mediante reacciones S_N2 y S_N1

Síntesis de alcoholes mediante S_N2

Los haloalcanos primarios reaccionan con hidróxido de sodio para formar alcoholes. Haloalcanos secundarios y terciarios eliminan para formar alquenos.

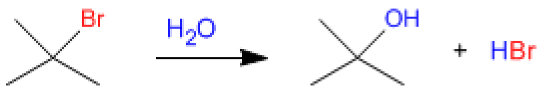
$$CH_3CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaBr$$

El bromuro de isopropilo (sustrato secundario) elimina al reaccionar con el ión hidróxido.



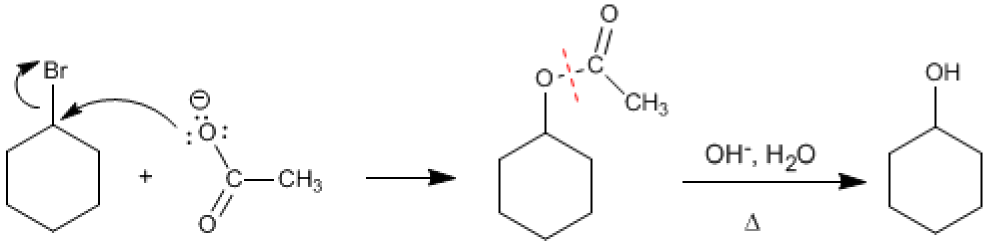
Síntesis de alcoholes mediante SN1

Los sustratos secundarios y terciarios reaccionan con agua mediante mecanismo S_N1 para formar alcoholes.



Hidrólisis de ésteres

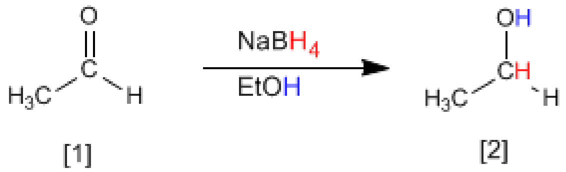
Es un método interesante para preparar alcoholes a partir de haloalcanos secundarios. El haloalcano se convierte en éster por reacción con acetato de sodio, para después hidrolizarse en medio ácido o básico, obteniéndose el alcohol.



Éster

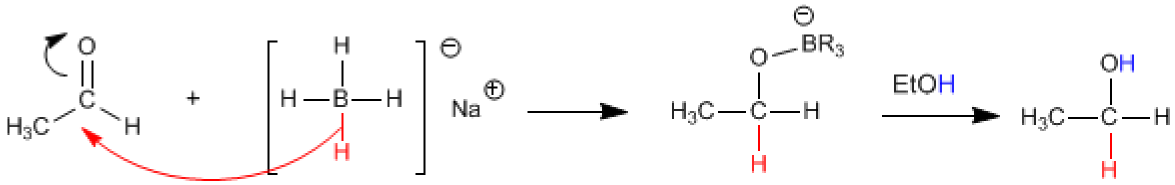
Síntesis de Alcoholes por reducción de carbonilos

Tanto el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) como el hidruro de litio y aluminio ($LiAlH_4$) reducen aldehídos y cetonas a alcoholes.

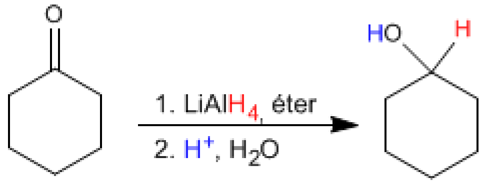


El etanal [1] se transforma por reducción con el borohidruro de sodio en etanol [2].

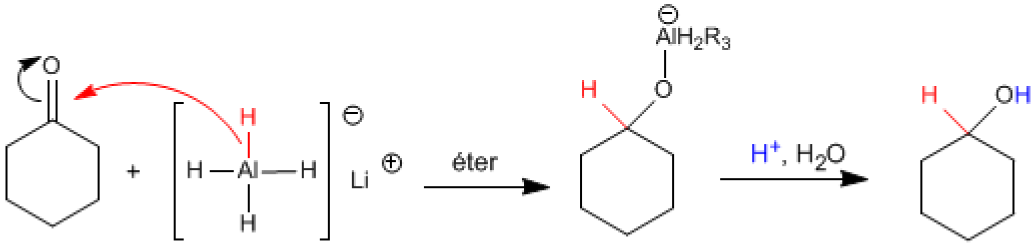
El mecanismo transcurre por ataque del hidruro procedente del reductor sobre el carbono carbonilo.
En una segunda etapa el disolvente protona el oxígeno del alcóxido.



El hidruro de litio y aluminio trabaja en medio éter y transforma aldehídos y cetonas en alcoholes después de una etapa de hidrólisis ácida.



El mecanismo es análogo al del borohidruro de sodio.

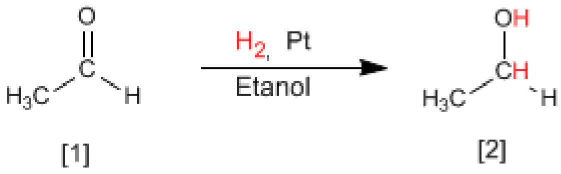


El reductor de lítio y aluminio es más reactivo que el de boro, reacciona con el agua y los alcoholes desprendiendo hidrógeno. Por ello, debe disolverse en medios apróticos (éter).

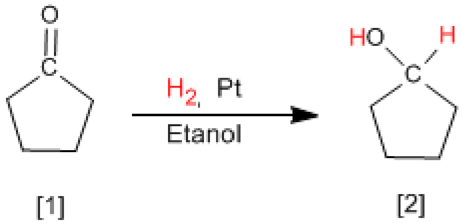
El reductor de boro, menos reactivo, descompone lentamente en medios próticos, lo que permite utilizarlo disuelto en etanol o agua.

Síntesis de Alcoholes por hidrogenación de Carbonilos

Otro método para preparar alcoholes consiste en la reducción de aldehídos o cetonas a alcoholes. El método más simple es la hidrogenación del doble enlace carbono-oxígeno, utilizando hidrógeno en presencia de un catalizador de platino, paladio, niquel o rutenio.



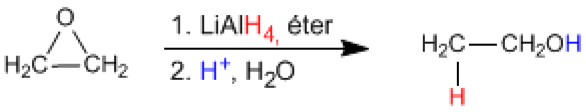
El etanal [1] se transforma por hidrogenación del doble enlace en etanol [2]



La ciclopentanona [1] se transforma por hidrogenación en ciclopentanol [2]

Síntesis de Alcoholes a partir de Epóxidos

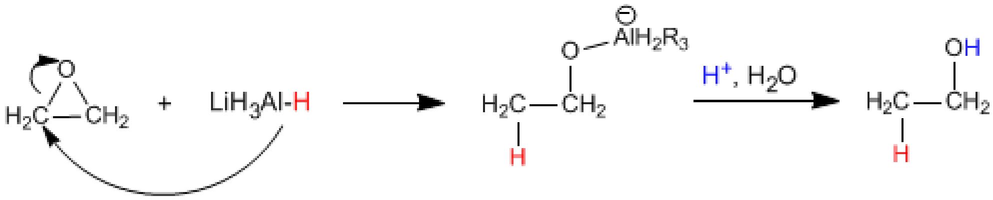
Los alcoholes se pueden obtener por apertura de epóxidos (oxaciclopropanos). Esta apertura se puede realizar empleando reactivos organometálicos o el reductor de litio y aluminio.



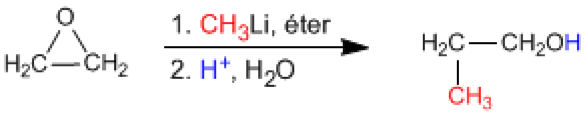
[1] [2]

El oxaciclopropano [1] se transforma por reducción con hidruro de litio y aluminio en etanol [2].

El mecanismo el mecanismo de la reacción comienza con el ataque el hidruro procedente del redutor sobre el carbono polarizado positivamente del epóxido, para terminar con la protonación del alcóxido

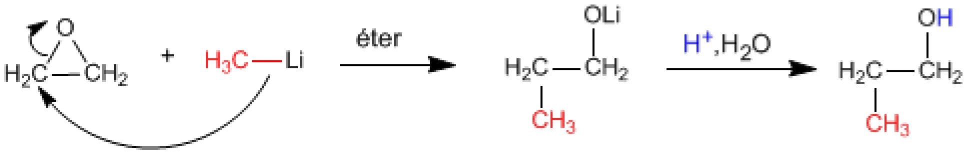


Los reactivos de Grignard (organometálicos de magnesio) y los organolíticos reaccionan con oxaciclopropano para dar un alcohol primario.



[1] [2]

El metillitio ataca al oxaciclopropano [1] para formar propan-1-ol [2]

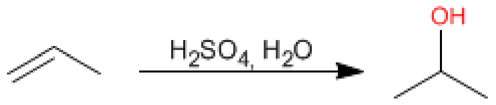


Síntesis de Alcoholes por Hidratación de Alquenos

Un método de síntesis para alcoholes, ya estudiado en la sección de alquenos, consiste en hidratar el alqueno. La adición del -OH puede ser en el carbono más sustituido del alqueno (Markovnikov), o bien, en el carbono menos sustituido (antiMarkovnikov).

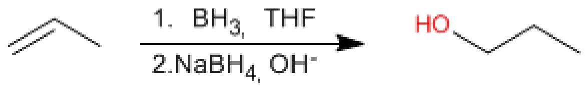
Hidratación Markovnikov

En esta hidratación el grupo hidroxilo va al carbono con más sustituyentes. Se emplea como reactivo sulfúrico acuoso, o bien, acetato de mercurio en agua, seguido de reducción con borohidruro de sodio.



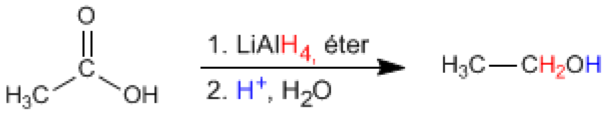
Hidratación antiMarkovnikov

El grupo hidroxilo se adiciona al carbono menos sustituido. El reactivo empleado es borano en THF seguido de oxidación con agua oxigenada en medio básico (hidroboración)



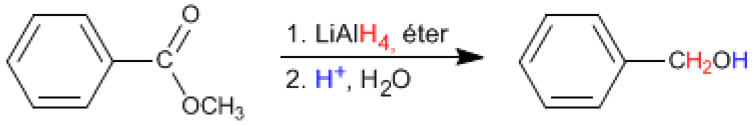
Síntesis de alcoholes por reducción de ácidos y ésteres

Los ácidos carboxílicos y los ésteres se reducen a alcoholes con el hidruro de litio y aluminio. Reductores más suaves como el borohidruro de sodio son incapaces de reducir estos compuestos.



[1] [2]

El ácido etanoico [1] se transforma por reducción con hidruro de litio y aluminio en etanol [2].

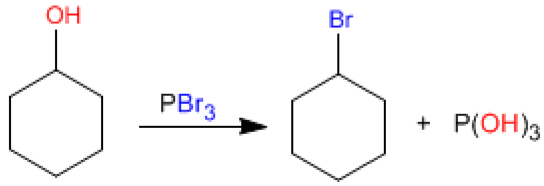


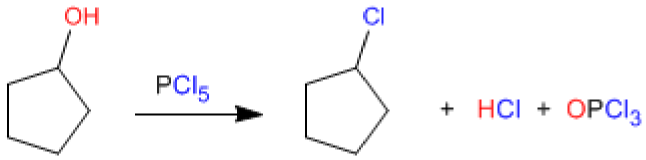
[1] [2]

El benzoato de metilo [1] se transforma en alcohol bencilico [2] por reducción con hidruro de litio y aluminio.

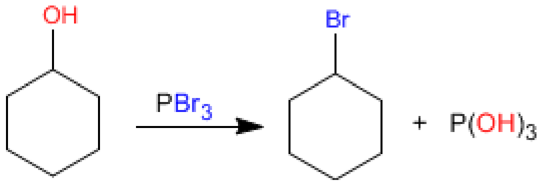
Síntesis de Haloalcanos a partir de Alcoholes

Los alcoholes primarios y secundarios pueden convertirse en haloalcanos con reactivos como: tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo, cloruro de tionilo y pentacloruro de fósforo.

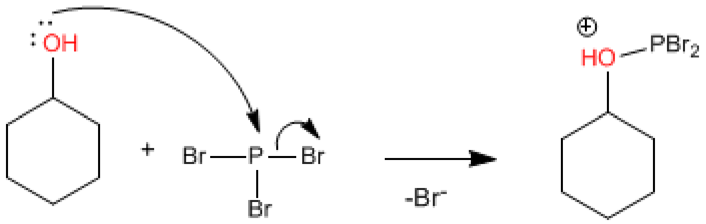




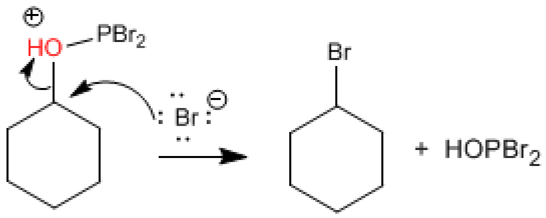
El mecanismo de estas reacciones es de tipo S_N2 y sólo los alcoholes primarios y secundarios reaccionan. Veamos el mecanismo de la primera reacción.



Etapa 1. Ataque del alcohol al tribromuro de fósforo



Etapa 2. Sustitución nucleófila bimolecular, actuando el bromuro como nucleófilo

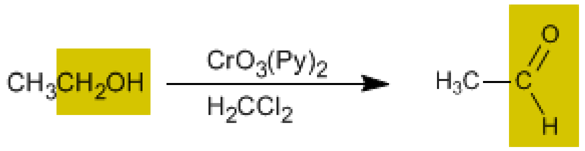


Todos los bromos del PBr_3 son reactivos y el mecanismo se repite dos veces más.

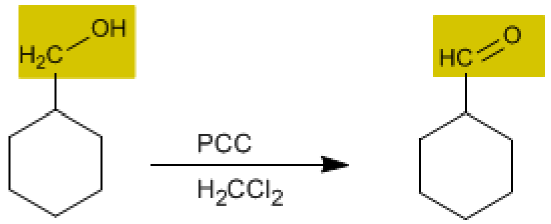
Oxidación de Alcoholes

La oxidación de alcoholes forma compuestos carbonilos. Al oxidar alcoholes primarios se obtienen aldehídos, mientras que la oxidación de alcoholes secundarios forma cetonas.

Oxidación de alcoholes primarios a aldehídos

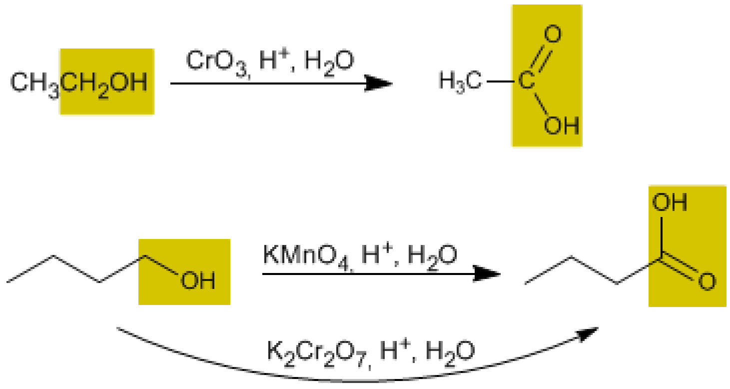


El trióxido de cromo con piridina en diclorometano permite aislar aldehídos con buen rendimiento a apartir de alcoholes primarios.
Se conoce como PCC (clorocromato de piridinio) al trióxido de cromo con piridina y ácido clorhídrico en diclorometano. Este reactivo también convierte alcoholes primarios en aldehídos.



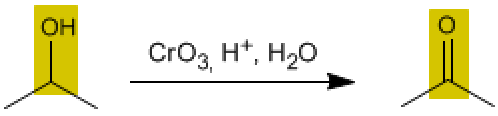
Oxidación de alcoholes primarios a ácidos carboxílicos

El trióxido de cromo en medio ácido acuoso (reactivo de Jones), el permanganato de potasio y el dicromato de potasio oxidan lo alcoholes primarios a ácidos carboxílicos.



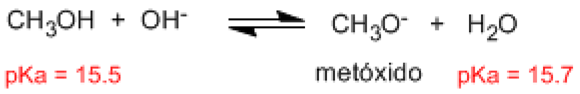
Oxidación de alcoholes secundarios a cetonas

Los oxidantes convierten los alcoholes secundarios en cetonas. No es posible la sobreoxidación a ácido carboxílico.



Formación de Alcóxidos a partir de Alcoholes

Los alcóxidos son las bases de los alcoholes, se obtienen por reacción del alcohol con una base fuerte.



Los pKa de los ácidos conjugados son similares y el equilibrio no se encuentra desplazado. El ión hidróxido es una base demasiado débil para formar el alcóxido en cantidad importante.

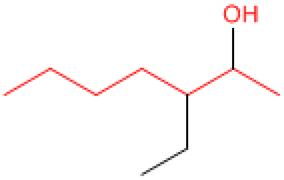
El amiduro es una base muy fuerte y desplaza el equilibrio a la derecha, transformando el metanol en metóxido.

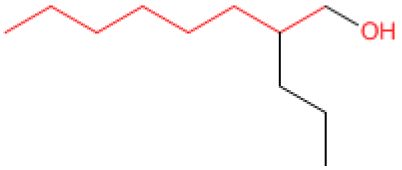
Otras bases fuertes que pueden ser usadas para formar alcóxidos son: hidruro de sodio, LDA, sodio metal.

PROBLEMAS NOMENCLATURA – ALCOHOLES

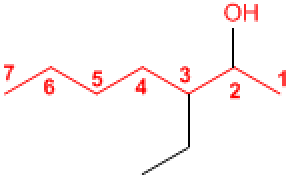
Nomenclatura de Alcoholes - Reglas IUPAC

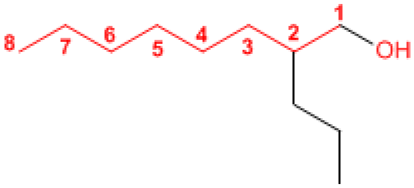
Regla 1. Se elige como cadena principal la de mayor longitud que contenga el grupo -OH.



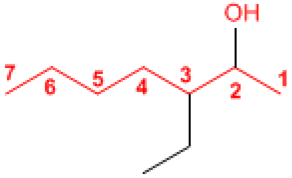


Regla 2. Se numera la cadena principal para que el grupo -OH tome el localizador más bajo. El grupo hidroxilo tiene preferencia sobre cadenas carbonadas, halógenos, dobles y triples enlaces.

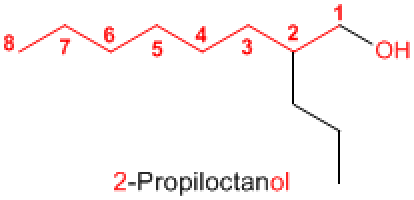




Regla 3. El nombre del alcohol se construye cambiando la terminación -o del alcano con igual número de carbonos por –ol

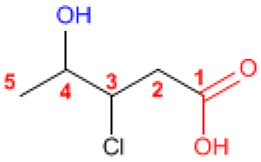


3-Etilheptanol

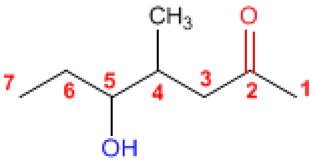


2-Propiloctanol

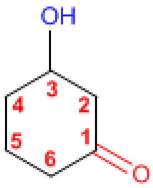
Regla 4. Cuando en la molécula hay grupos grupos funcionales de mayor prioridad, el alcohol pasa a serun mero sustituyente y se llama hidroxi-. Son prioritarios frente a los alcoholes: ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, haluros de alcanoilo, amidas, nitrilos, aldehídos y cetonas.



Ácido 3-cloro-4-hidroxipentanoico

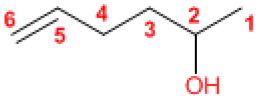


5-Hidroxi-4-metilheptanona

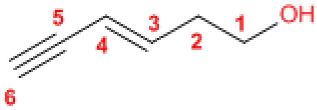


3-Hidroxiciclohexanona

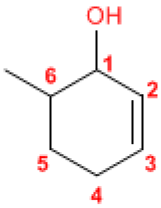
Regla 5. El grupo -OH es prioritario frente a los alquenos y alquinos. La numeración otorga el localizador más bajo al -OH y el nombre de la molécula termina en -ol.



Hex-5-en-2-ol



Hex-3-en-5-in-1-ol

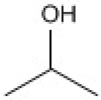


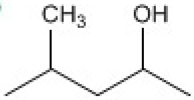
6-Metilciclohex-2-en-1-ol

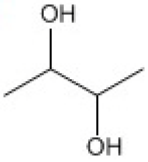
Nomenclatura de Alcoholes - Problema 0.1

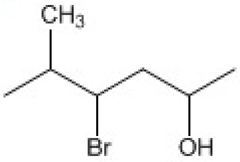
Nombra los siguientes alcoholes empleando reglas IUPAC

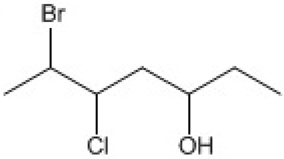
a)

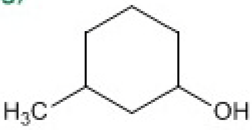
b)


c)


d)


e)


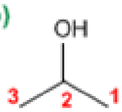
f)


g)


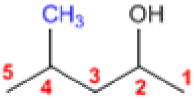
Solución:

a)

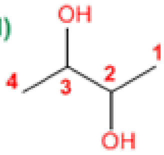
1. Cadena principal: la de mayor longitud que contenga el -OH (propano)
2. Numeración: otorga al -OH el localizador más bajo.
3. Sustituyentes: no
4. Nombre: Propan-1-ol

b)


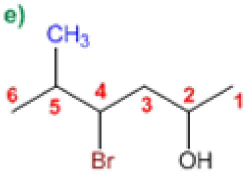
1. Cadena principal: la de mayor longitud que contenga el -OH (propano)
2. Numeración: indiferente.
3. Sustituyentes: no
4. Nombre: Propan-2-ol

c)


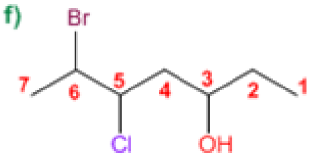
1. Cadena principal: la de mayor longitud que contenga el -OH (pentano)
2. Numeración: otorga al -OH el localizador más bajo (-OH preferente sobre cadenas)
3. Sustituyentes: metilo en 4
4. Nombre: 4-Metilpentan-2-ol

d)


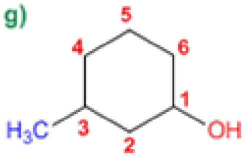
1. Cadena principal: mayor longitud (butano)
2. Numeración: comienza en uno de los extremos.
3. Sustituyentes: no
4. Nombre: Butano-2,3-diol

e)


1. Cadena principal: mayor longitud (hexano)
2. Numeración: comienza en el extremo derecho, para otorgar al -OH el localizador más bajo.
3. Sustituyentes: bromo en posición 4 y metilo en 5.
4. Nombre: 4-Bromo-5-metilhexan-2-ol

f)


1. Cadena principal: mayor longitud (heptano)
2. Numeración: comienza en extremo que otorga el localizador más bajo al -OH.
3. Sustituyentes: bromo en 6 y cloro en 5.
4. Nombre: 6-Bromo-5-clorohept-3-ol

g)


1. Cadena principal: ciclo de seis miembros (ciclohexano)
2. Numeración: comienza en el carbono del -OH.
3. Sustituyentes: metilo en 3.
4. Nombre: 3-Metilciclohexanol

1. Cuando en una molécula hay más de un grupo -OH se pueden emplear los prefijos de cantidad di, tri, tetra, penta, hexa,....... La numeración debe otorgar los menores localizadores a los -OH.

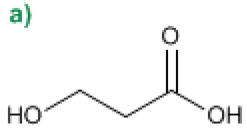
2. El nombre del alcohol se construye comenzando por los sustituyentes, precedidos por sus respectivos localizadores, terminando en el nombre de la cadena principal. La terminación -o del alcano correspondiente se sustituye por -ol.

3. En el caso de alcoholes cíclicos no es necesario indicar la posición del grupo hidroxilo, puesto que siempre toma localizador 1.

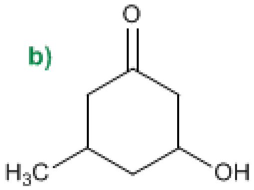
Nomenclatura de Alcoholes - Problema 0.2

Nombra los siguientes moléculas, en las que el alcohol actúa como sustituyente.

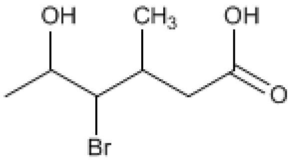
a)



b)

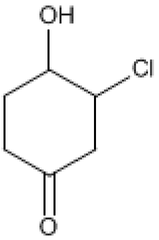


c)

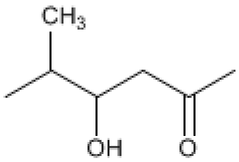


d)

e)

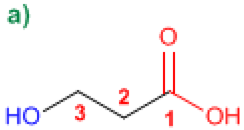


f)



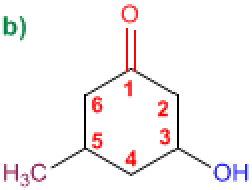
Solución

a)



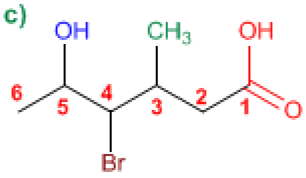
1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (propano)
2. Grupo funcional: ácido carboxílico
3. Numeración: localizador más bajo al grupo ácido
4. Sustituyentes: grupo hidroxi en 3.
5. Nombre: Acido 3-hidroxipropanoico

b)



1. Cadena principal: ciclo de seis miembros (ciclohexano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: localizador más bajo al grupo carbonilo
4. Sustituyentes: grupo hidroxi en 3 y metilo en 4.
5. Nombre: 2-Hidroxi-5-metilciclohexanona

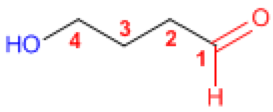
c)



1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (hexano)
2. Grupo funcional: ácido carboxílico
3. Numeración: asigna el localizador más bajo al grupo ácido.
4. Sustituyentes: bromo en 4, grupo hidroxi en 5 y metilo en 3
5. Nombre: Acido 4-bromo-6-hidroxi-3-metilhexanoico

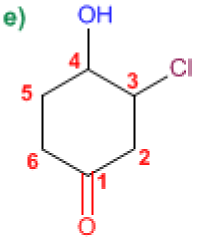
Los ácidos carboxílicos y las cetonas son prioritarios sobre los alcoholes.
El alcohol pasa a ser un sustituyente más de la molécula, ordenándose alfabé-ticamente con el resto de sustituyentes.

d)



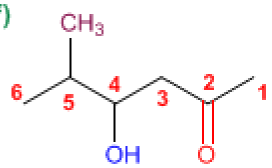
1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: localizador más bajo al grupo carbonilo
4. Sustituyentes: grupo hidroxi en 4.
5. Nombre: 4-Hidroxibutanal

e)



1. Cadena principal: ciclo de seis miembros
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: localizador más bajo al carbonilo
4. Sustituyentes: cloro en 3 e hidroxi en 4.
5. Nombre: 3-Cloro-4-hidroxiciclohexanona

f)



1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (propano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: localizador más bajo al grupo carbonilo
4. Sustituyentes: grupo hidroxi en 4 y metilo en 5.
5. Nombre: 3-Hidroxi-4-metilhexan-2-ona

Nomenclatura de Alcoholes - Problema 0.3

Dibujar la estructura de los siguientes alcoholes:

a) Etanol
b) Butanol
c) 2-Metilpropan-1-ol
d) 2-Metilbutan-2-ol
e) 3-Metilbutan-2-ol
f) 3-Metilbutan-1-ol
g) 2,3-Pentanodiol
h) 2-Etil-pent-3-en-1-ol
i) Ciclopent-2-enol
j) 2,3-Dimetilciclohexanol
k) Octa-3,5-dien-2-ol
l) Hex-4-en-1-in-3-ol
m) 2-Bromohep-2-en-1,4-diol
n) 2-Fenil-5-metilheptan-2-ol
o) Alcohol bencílico
p) 1,2,3-Propanotriol (glicerina)

Solución:

a)

Etanol

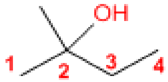
b)

Butanol

c)

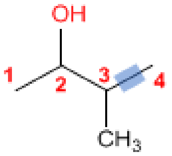
2-Metilpropan-1-ol

d)



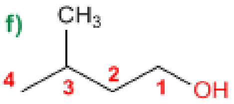
2-Metilbutan-2-ol

e)



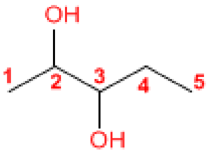
3-Metilbutan-2-ol

f)



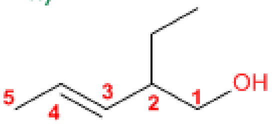
3-Metilbutan-1-ol

g)



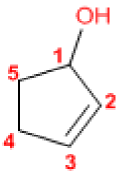
2,3-Pentanodiol

h)



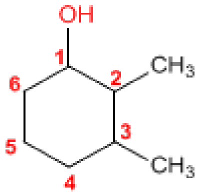
2-Etil-pent-3-en-1-ol

i)



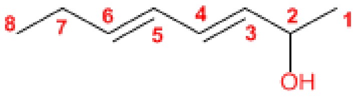
Ciclopent-2-enol

j)



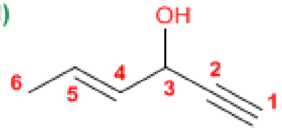
2,3-Dimetilciclohexanol

k)



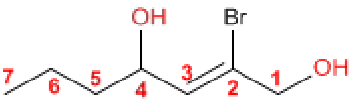
Octa-3,5-dien-2-ol

l)



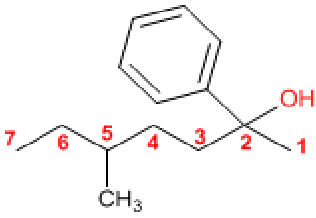
Hex-4-en-1-in-3-ol

m)



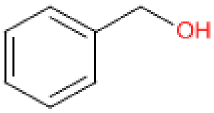
2-Bromohept-2-en-1,4-diol

n)



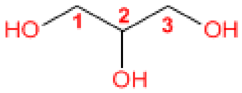
2-Fenil-5-metilheptan-2-ol

o)



Alcohol bencílico

p)

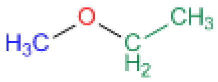


1,2,3-Propanotriol (glicerina)

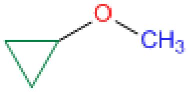
TEORÍA DE ÉTERES

Nomenclatura de éteres - epóxidos

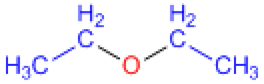
La nomenclatura de los ésteres consiste en nombrar alfabéticamente los dos grupos alquilo que parten del oxígeno, terminando el nombre en éter. Veamos algunos ejemplos:



Etil metil éter

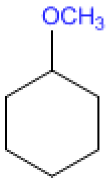


Ciclopropil metil éter

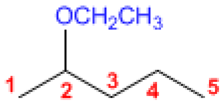


Dietil éter

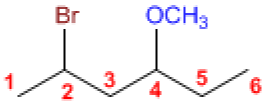
También se pueden nombrar los éteres como grupos alcoxi.



Metóxiciclohexano

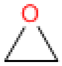


2-Etoxipentano

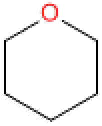


2-Bromo-4-metoxihexano

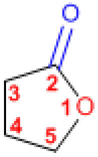
Los éteres cíclicos se forman sustituyendo -CH_2- del ciclo por -O-. Este cambio se indica con el prefijo oxa- .



Oxaciclopropano



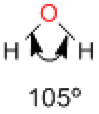
Oxaciclohexano

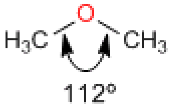


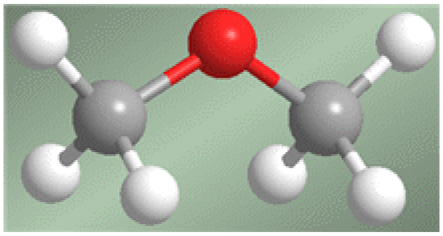
2-oxooxaciclopentano

Estructura y enlace en éteres y epóxidos

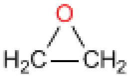
Los éteres son moléculas de estructura similar al agua y alcoholes. El ángulo entre los enlaces C-O-C es mayor que en el agua debido a las repulsiones estéricas entre grupos voluminosos.

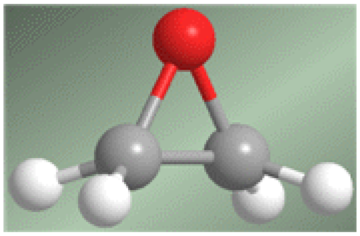






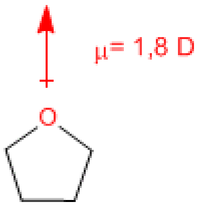
En el caso de los épóxidos la característica más relevante es la tensión del anillo, debida a angulos de enlace muy distantes a los 109º.

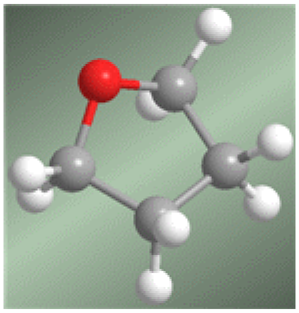




El enlace C-O-C presenta un ángulo de 61º.

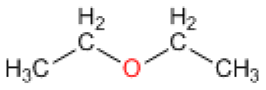
Los éteres son moléculas muy polares. Así, el Dietil éter presenta un momento dipolar de 1,2 D. Este momento dipolar es aún más importante en éteres cíclicos (oxaciclopropano, tetrahidrofurano) que presentan momentos dipolares sobre 1,8 D, similares al agua.





Propiedades físicas de los éteres

Los éteres presentan unos puntos de ebullición inferiores a los alcoholes, aunque su solubilidad en agua es similar. Dada su importante estabilidad en medios básicos, se emplean como disolventes inertes en numerosas reacciones.

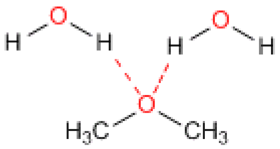


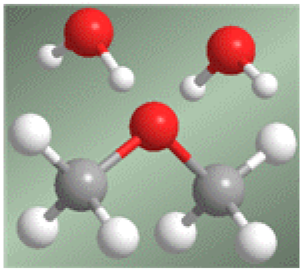
Dietil éter

P. ebull = 35ºC

Solubilidad agua = 7,5 g/100ml

La importante solubilidad en agua se explica por los puentes de hidrógeno que se establecen entre los hidrógenos del agua y el oxígeno del éter.

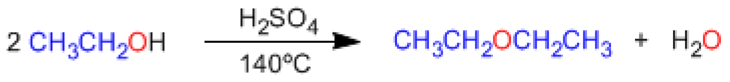




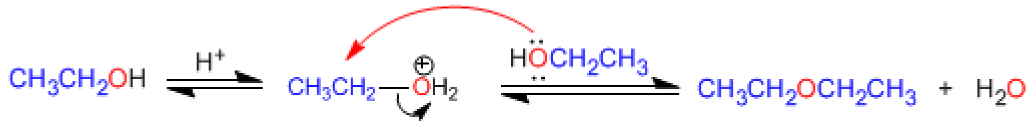
Síntesis de éteres por condensación de alcoholes

1. Éteres a partir de alcoholes primarios

Los éteres simétricos pueden prepararse por condensación de alcoholes. La reacción se realiza bajo calefacción (140ºC) y con catálisis ácida. Así, dos moléculas de etanol condensan para formar dietil éter.

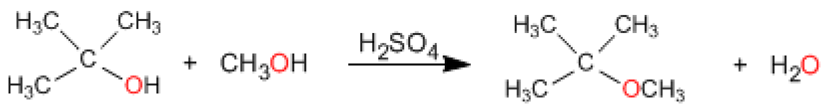


El mecanismo de la reacción transcurre en las siguientes etapas:



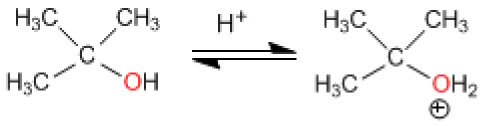
2. Uno de los alcoholes es secundario o terciario

En este caso la reacción transcurre en condiciones más suaves, a través de mecanismos S**N**1.

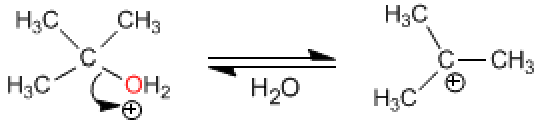


El mecanismo transcurre con formación de un carbocatión terciario de gran estabilidad

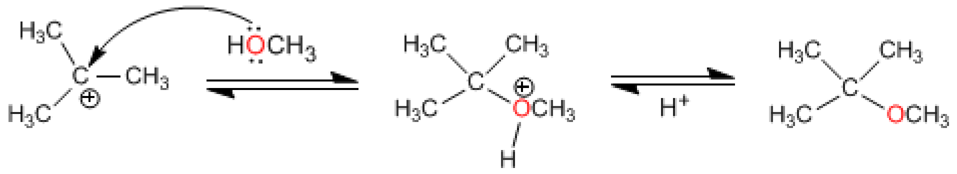
Etapa 1. Protonación del alcohol terciario



Etapa 2. Formación del carbocatión por pérdida de agua

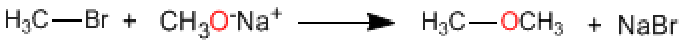


Etapa 3. Ataque nucleófilo del metanol



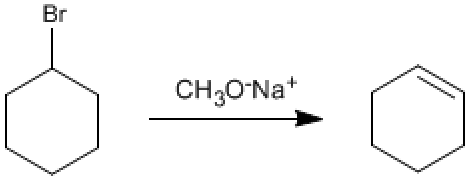
Síntesis de Williamson de los éteres

La reacción entre un haloalcano primario y un alcóxido (o bien alcohol en medio básico) es el método más importante para preparar éteres. Esta reacción es conocida como síntesis de Williamson.

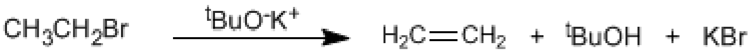


Esta reacción transcurre a través del mecanismo S_N2.

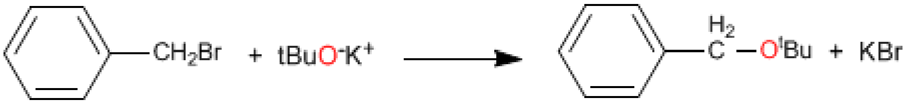
La importante basicidad de los alcóxidos produce reacciones de eliminación con sustratos secundarios y terciarios, formando alquenos en lugar de éteres.



Otra situación en la que Williamson no rinde éteres, es en el caso de emplear alcóxidos impedidos, como *tert*-butóxido de potasio. Debido a su gran tamaño el *tert*-butóxido elimina incluso con sustratos primarios.



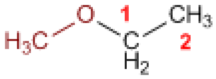
Con haloalcanos primarios y sobre todo con haloalcanos que carecen de hidrógenos β el rendimiento de Williamson es muy bueno.



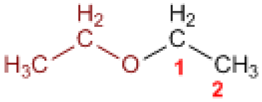
PROBLEMAS NOMENCLATURA – ÉTERES

Nomenclatura de Éteres - Reglas IUPAC

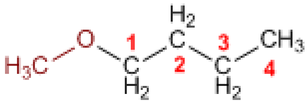
Regla 1. Los éteres pueden nombrarse como alcoxi derivados de alcanos (nomenclatura IUPAC sustitutiva). Se toma como cadena principal la de mayor longitud y se nombra el alcóxido como un sustituyente.



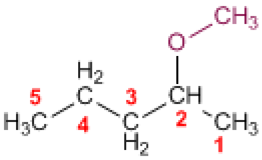
Metoxietano



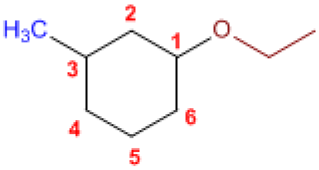
Etoxietano



1-Metoxibutano

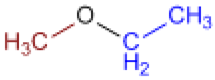


2-Metoxipentano

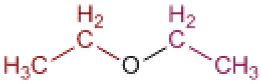


1-Etoxi-3-metilciclohexano

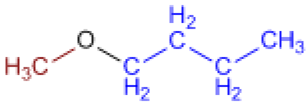
Regla 2. La nomenclatura funcional (IUPAC) nombra los éteres como derivados de dos grupos alquilo, ordenados alfabéticamente, terminando el nombre en la palabra éter.



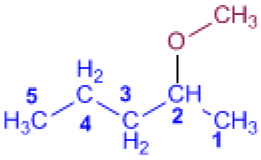
Etil metil éter



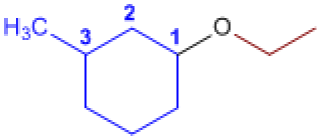
Dietil éter



Butil metil éter

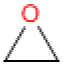


Metil pent-2-il éter

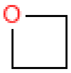


Etil 3-metilciclohexil éter

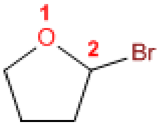
Regla 3. Los éteres cíclicos se forman sustituyendo un $-CH_2-$ por -O- en un ciclo. La numeración comienza en el oxígeno y se nombran con el prefio oxa- seguido del nombre del ciclo.



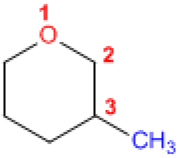
Oxaciclopropano



Oxaciclobutano



2-Bromooxaciclopentano

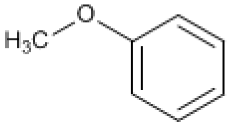


3-Metiloxaciclohexano

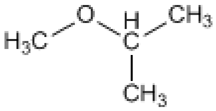
Nomenclatura de Éteres - Problema 0.1

Nombra los siguientes éteres:

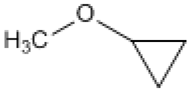
a)



b)

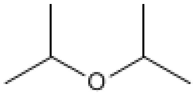


c)

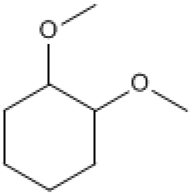


d)

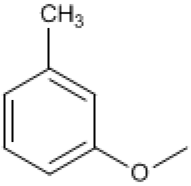
e)



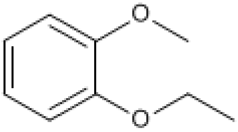
f)



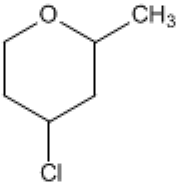
g)



h)

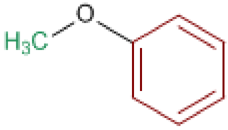


i)



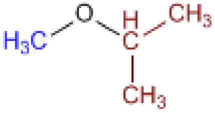
Solución:

a)



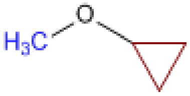
1. Sustituyentes: fenil y metil
2. Nombre: Fenil metil éter

b)



1. Sustituyentes: isopropil y metil
2. Nombre: Isopropil metill éter

c)



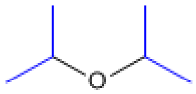
1. Sustituyentes: ciclopropil y metil
2. Nombre: Ciclopropil metil éter

El nombre de los éteres se construye terminando en la palabra éter el nombre de las cadenas que parten del oxígeno. Estas cadenas se nombran como sustituyentes y se ordenan alfabéticamente. Obsérvese el espacio de separación entre las palabras.

d)

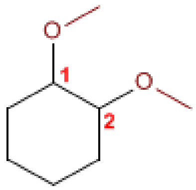
1. Sustituyentes: etilo y propilo
2. Nombre: Etil propil éter

e)



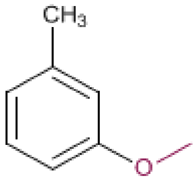
1. Sustituyentes: isopropilos
2. Nombre: Diisopropil éter

f)



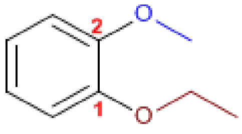
1. Cadena principal: ciclo de seis miembros (ciclohexano)
2. Numeración: otorga localizadores más bajos a sustituyentes
3. Sustituyentes: metoxidos en 1,2
4. Nombre: 1,2-Dimetoxiciclohexano

g)



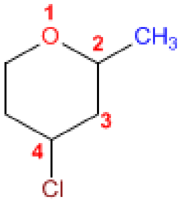
1. Cadena principal: Tolueno
2. Numeración: metilo y metóxido en meta.
3. Sustituyentes: metoxido
4. Nombre: *m*-Metoxitolueno

h)



1. Cadena principal: Benceno
2. Numeración: Comienza en el etoxi (antes alfabéticamente)
3. Sustituyentes: etoxido en 1 y metoxido en 2. (posición meta)
4. Nombre: *m*-Etoximetoxibenceno

i)



1. Cadena principal: ciclo de 6 miembros (oxaciclohexano)
2. Numeración: comienza en el oxígeno, prosigue a la derecha para otorgar a los sustituyentes los menores localizadores.
3. Sustituyentes: cloro y metilo
4. Nombre: 4-Cloro-2-metiloxaciclohexano

Nomenclatura de Éteres - Problema 0.2

Dibuja las estructuras de los siguientes éteres:

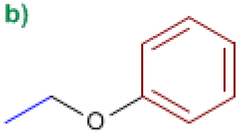
a) Butil etil éter
b) Etil fenil éter
c) Difenil éter
d) Divinil éter
e) Isopropoxibutano
f) Bencil fenil éter
g) Metoxiciclohexano
h) 4-Metoxipent-2-eno
i) 4-Etoxibut-1-ino
j) Ciclohexil fenil éter
k) 2-Clorofenil fenil éter
l) tert-butil isopropil éter
m) 2-Metoxi-3-fenilbutan-1-ol
n) Dietil éter
o) m-Etoxifenol
p) 2,3-Dimetiloxaciclopropano
q) 3-Metoxioxaciclohexano
r) 2-Etil-3-metiloxaciclopentano
s) Ciclohexil ciclopropil éter
t) 2-Metoxipentano

Solución

a)

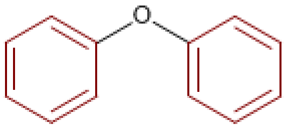
Butil etil éter

b)



Etil fenil éter

c)

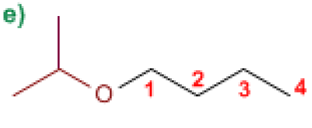


Difenil éter

d)

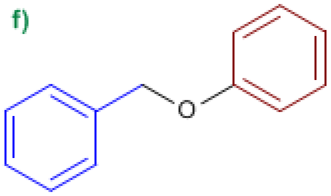
Divinil éter

e)



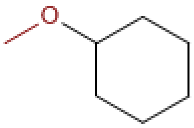
1-Isopropoxibutano

f)



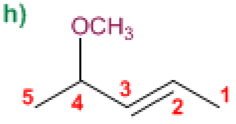
Bencil fenil éter

g)



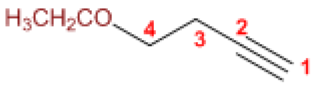
Metoxiciclohexano

h)



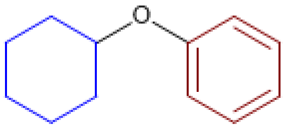
4-Metoxipent-2-eno

i)



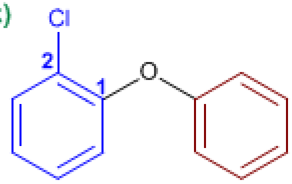
4-Etoxibut-1-ino

j)



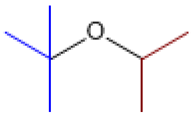
Ciclohexil fenil éter

k)



2-Clorofenil fenil éter

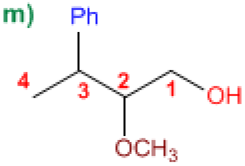
l)



tert-butil isopropil éter

Los grupos alcóxido (metóxido, etóxido....) se ordenan alfabéticamente con los demás sustituyentes de la molécula y no tienen ninguna preferencia sobre ellos

m)

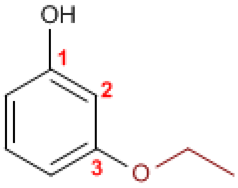


2-Metoxi-3-fenilbutan-1-ol

n)

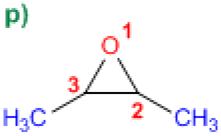
Dietil éter

o)



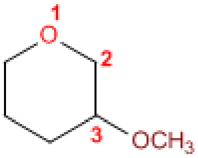
m-Etoxifenol

p)



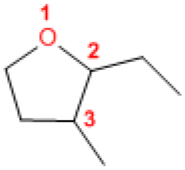
2,3-Dimetiloxaciclopropano

q)



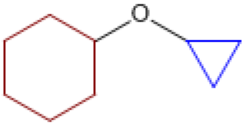
3-Metoxioxaciclohexano

r)



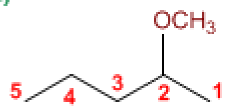
2-Etil-3-metiloxaciclopentano

s)



Ciclohexil ciclopropil éter

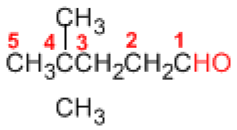
t)



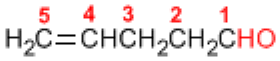
2-Metoxipentano

Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas

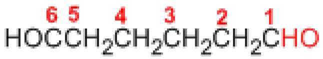
Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación -ano del alcano correspondiente por -al. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).
Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo -dial.



4,4-Dimetilpentanal

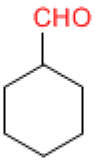


Hex-4-enal

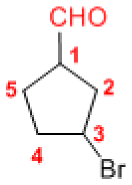


Pentanodial

El grupo -CHO unido a un ciclo se llama -carbaldehído. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.

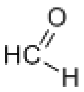


Ciclohexanocarbaldehído



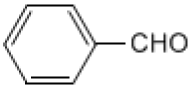
3-Bromociclopentanocarbaldehído

Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



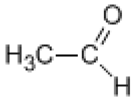
Formaldehído

(Metanal)



Benzaldehído

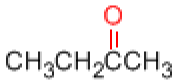
(Bencenocarbaldehído)



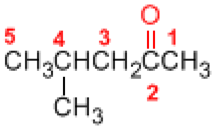
Acetaldehído

(Etanal)

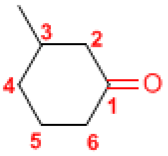
Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación -ano del alcano con igual longitud de cadena por -ona. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butanona

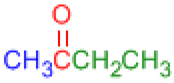


4-Metil-2-pentanona

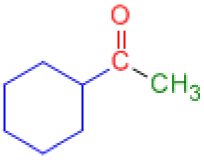


3-Metilciclohexanona

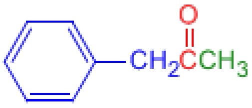
Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra cetona.



Etil metil cetona



Ciclohexil metil cetona

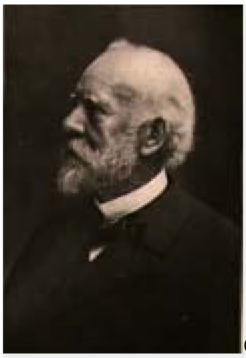


Fenil metil cetona

Siguiente >

[Volver]

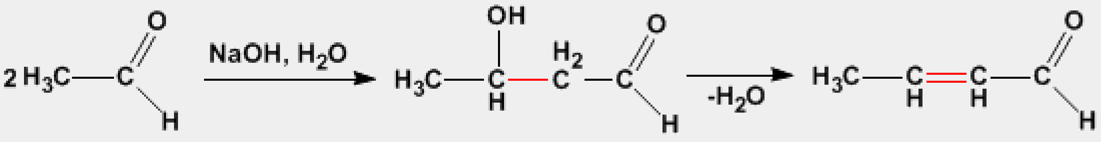
Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.

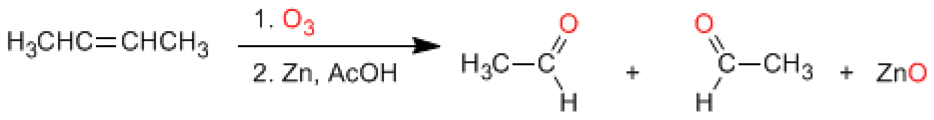


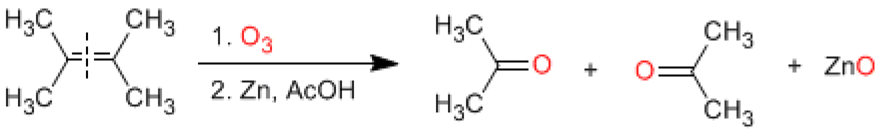
[1] [2] [3]

Preparación de aldehídos y cetonas

Los aldehídos y cetonas pueden ser preparados por oxidación de alcoholes, ozonólisis de alquenos, hidratación de alquinos y acilación de Friedel-Crafts como métodos de mayor importancia.

a) Ozonólisis de alquenos: Los alquenos rompen con ozono formando aldehídos y/o cetonas. Si el alqueno tiene hidrógenos vinílicos da aldehídos. Si tiene dos cadenas carbonadas forma cetonas.

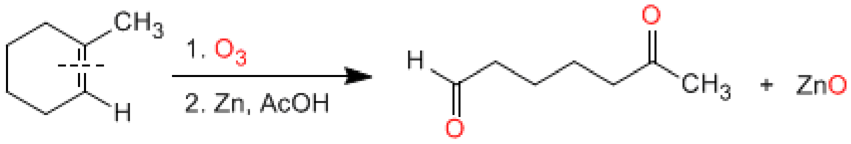




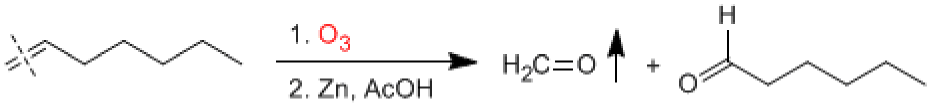
Ozonólisis

Los alquenos simétricos y terminales permiten la preparación de carbonilos mediante ozonólisis

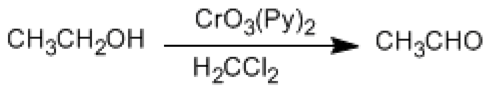
La ozonólisis de alquenos cíclicos produce compuestos dicarbonílicos:

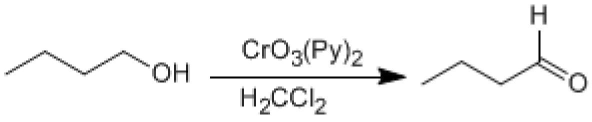


Los alquenos terminales rompen formando metanal, que separa fácilmente de la mezcla por su bajo punto de ebullición.

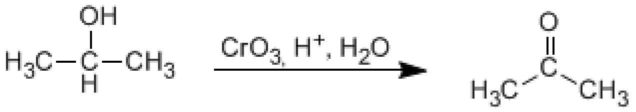


b) Oxidación de alcoholes: Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan para dar aldehídos y cetonas respectivamente. Deben tomarse precauciones en la oxidación de alcoholes primarios, puesto que sobreoxidan a ácidos carboxílicos en presencia de oxidantes que contengan agua. En estos caso debe trabajarse con reactivos anhídros, como el clorocromato de piridino en diclorometano (PCC), a temperatura ambiente.

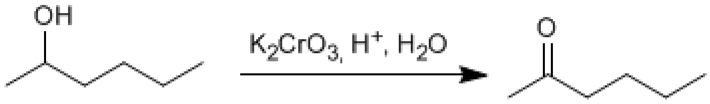


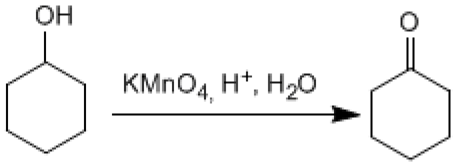


Los alcoholes secundarios dan cetonas por oxidación. Se emplean como oxidantes permanganato, dicromato, trióxido de cromo.

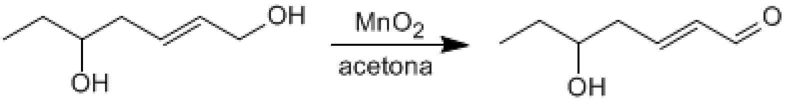


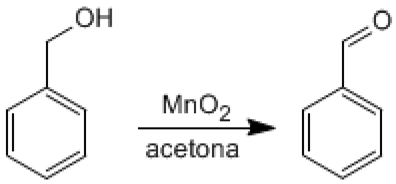
La oxidación supone la pérdida de dos hidrógenos del alcohol. Los alcoholes terciarios no pueden oxidar puesto que carecen de hidrógeno sobre el carbono.



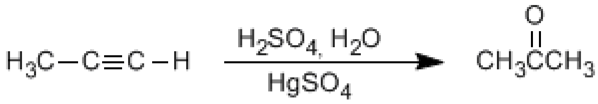


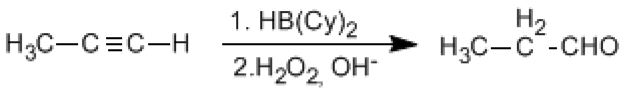
Los alcoholes alílicos y bencílicos se transforman en aldehídos o cetonas por oxidación con dióxido de manganeso en acetona. Esta reacción tiene una elevada selectividad y no oxida alcoholes que no se encuentren en dichas posiciones.



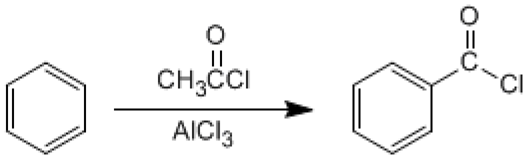


c) Hidratación de alquinos: Los alquinos se pueden hidratar Markovnikov, formando cetonas, o bien antiMarkovnivov, para formar aldehídos.





d) Acilación de Friedel-Crafts: La introducción de grupos acilo en el benceno permite la preparación de cetonas con cadenas aromáticas.

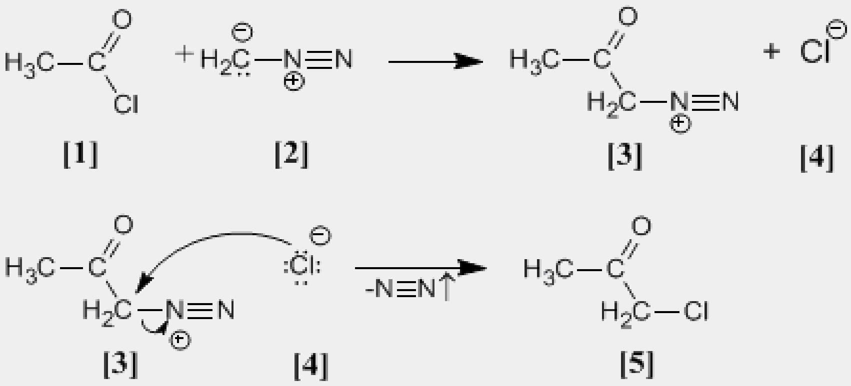


Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.

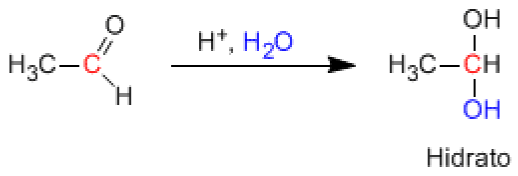


Síntesis de Arndt Eistert

Esta reacción permite transformar haluros de alcanoilo en cetonas halogenadas en su posición alfa.

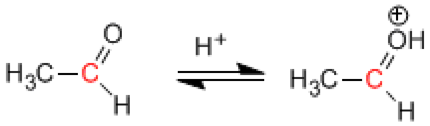
Formación de Hidratos

Los aldehídos y cetonas reaccionan en medio ácido acuoso para formar hidratos. El mecanismo consta de tres etapas. La primera y más rapìda consiste en la protonación del oxígeno carbonílico. Esta protonación produce un aumento de la polaridad sobre el carbono y favorece el ataque del nucleófilo. En la segunda etapa el agua ataca al carbono carbonilo, es la etapa lenta del mecanismo. En la tercera etapa se produce la desprotonación del oxígeno formándose el hidrato final.

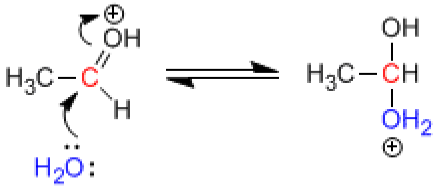


Mecanismo de la reacción

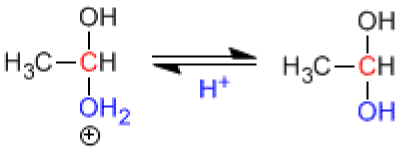
Etapa 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



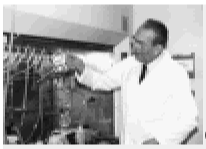
Etapa 2. Ataque nucleófilo del agua al carbonilo protonado.



Etapa 3. Desprotonación del hidrato

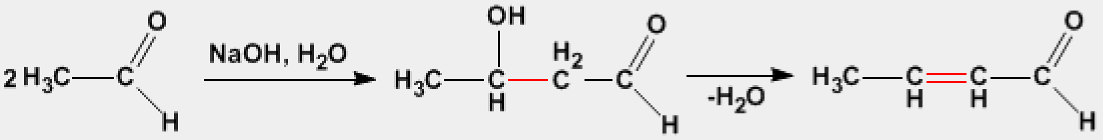


George A. Olah (1927 -)

**Origen:** Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

Aldólica (Condensación)

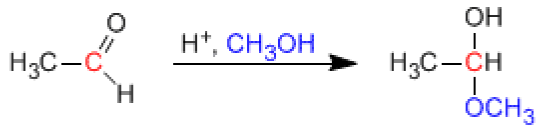
La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



[1] [2] [3]

Formación de Hemiacetales

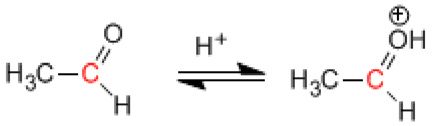
Los hemiacetales se forman por reacción de un equivalente de alcohol con el grupo carbonilo de un aldehído o cetona. Esta reacción se cataliza con ácido y es equivalente a la formación de hidratos.



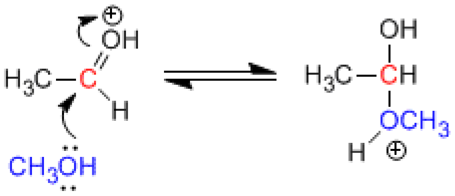
Hemiacetal

Mecanismo de la reacción:

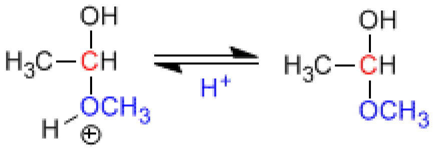
Etapa 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



Etapa 2. Ataque nucleófilo del metanol al carbonilo protonado.



Etapa 3. Desprotonación del hemiacetal

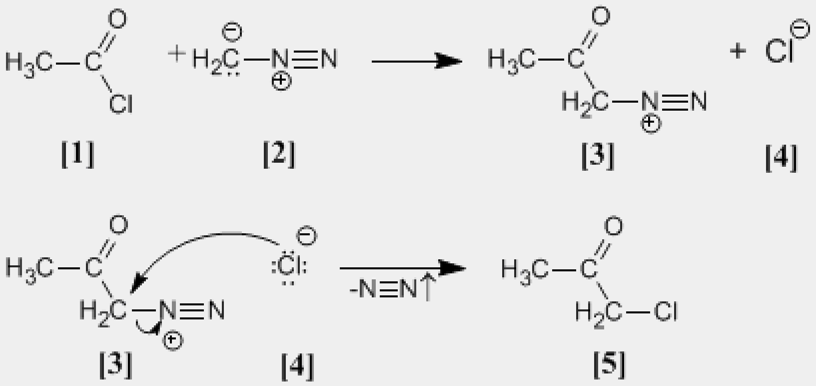


Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

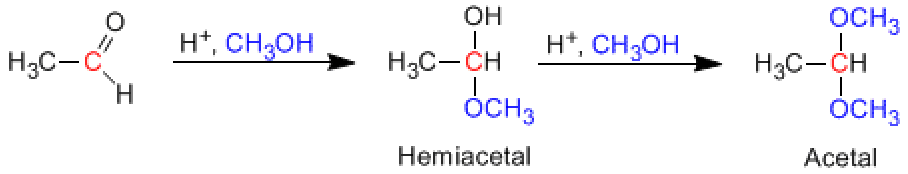
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.



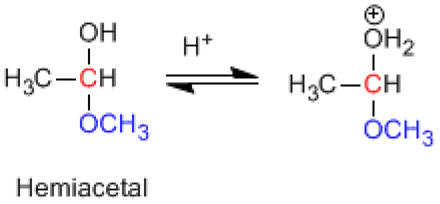
Formación de Acetales

Los aldehídos y cetonas reaccionan con alcoholes bajo condiciones de catálisis ácida, formando en una primera etapa hemiacetales, que posteriormene evolucionan por reacción con un segundo equivalente de alcohol a acetales.

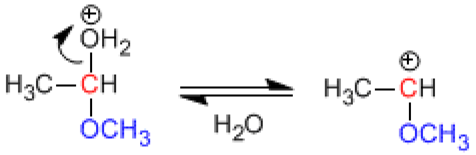


Mecanismo para la formación de acetales

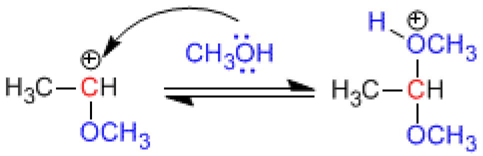
Etapa 1. Protonación del grupo hidroxilo



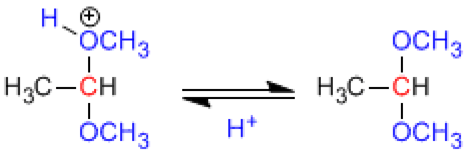
Etapa 2. Pérdida de agua.



Etapa 3. Ataque del alcohol al carbocatión



Etapa 4. Desprotonación del acetal

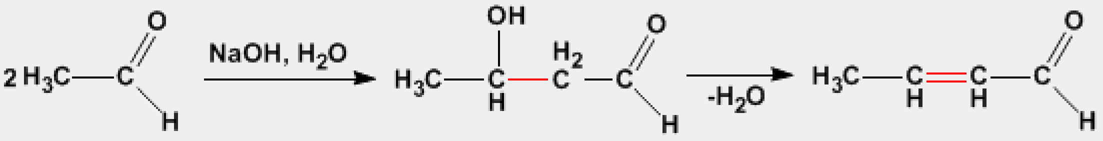


Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

Aldólica (Condensación)

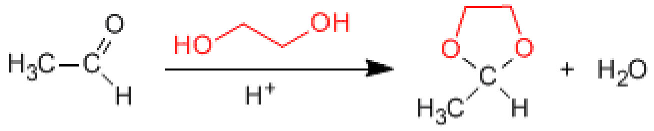
La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



[1] [2] [3]

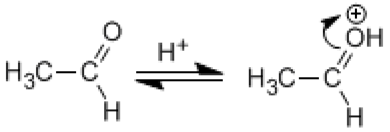
Formación de acetales cíclicos

Los 1,2- y 1,3-dioles reaccionan con aldehídos y cetonas formando acetales cíclicos. Los equilibrios se desplazan hacia el producto final eliminando el agua formada por destilación azeotrópica con benceno o tolueno.

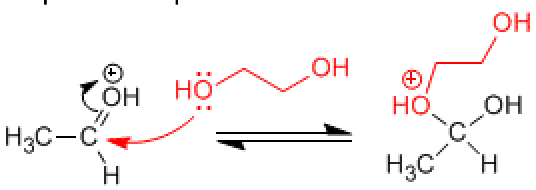


Mecanismo para la formación de acetales cíclicos:

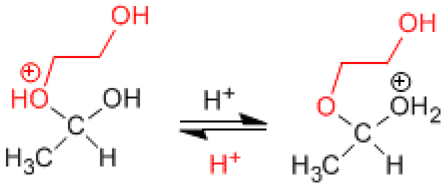
Etapa 1. Protonación del carbonilo



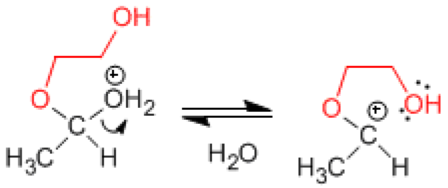
Etapa 2. Ataque nucleófilo del diol al carbonilo.



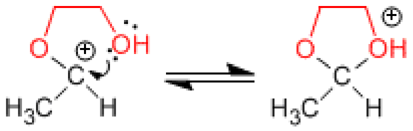
Etapa 3. Equilibrio ácido base entre el éter y el alcohol



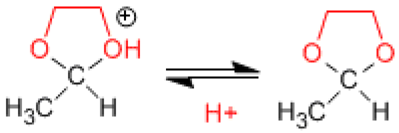
Etapa 4. Perdida de agua



Etapa 5. Ciclación



Etapa 6. Desprotonación del acetal cíclico

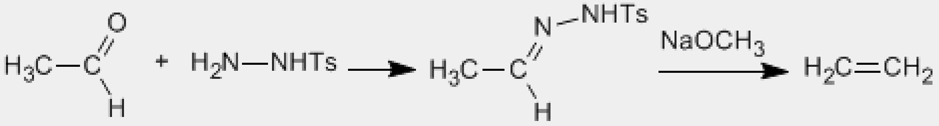


Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

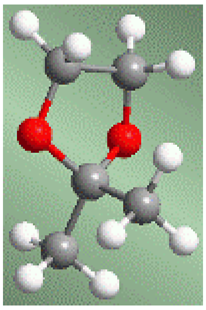
Bamford Stevens (Reacción)

Tosilhidrazonas **[2]** de aldehídos o cetonas alifáticos **[1]** reaccionan con bases fuertes para dar alquenos **[3]**.



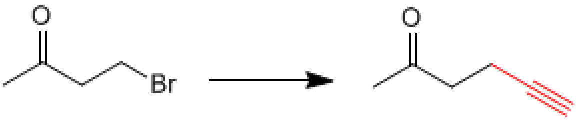
[1] [2] [3]

Acetales como grupos protectores

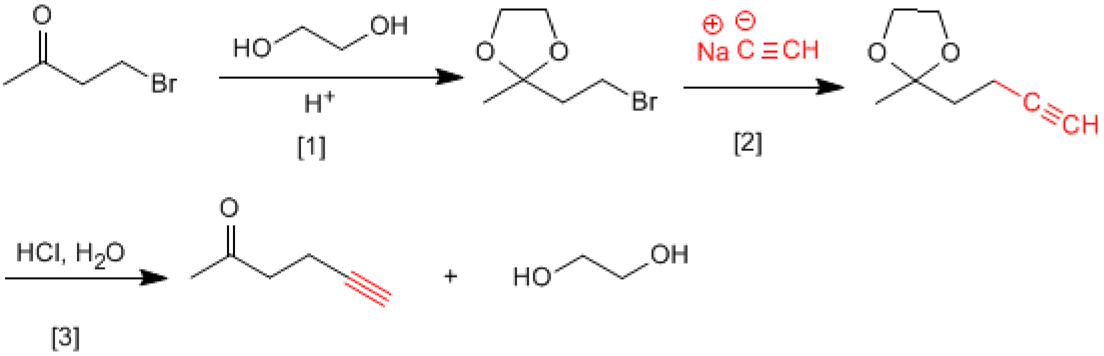


Los acetales pueden emplearse, por su estabilidad, como grupos protectores del carbonilo. El acetal es un éter, muy estable en medios básicos, aunque rompe en presencia de medios ácidos. En muchos procesos de síntesis el grupo carbonilo es incompatible con el reactivo utilizado. En estos casos debe protegerse para evitar que reaccione. La inestabilidad del acetal en medio ácido puede emplearse para desproteger el carbonilo.

Veamos algunos ejemplos:

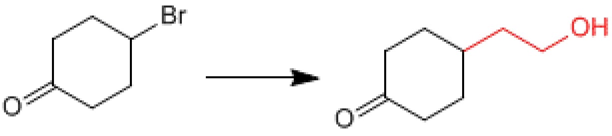


Esta transformación requiere una sustitución, empleando como nucleófilo en acetiluro de sodio. El nucleófilo puede atacar también al grupo carbonilo, para evitarlo vamos a protegerlo.

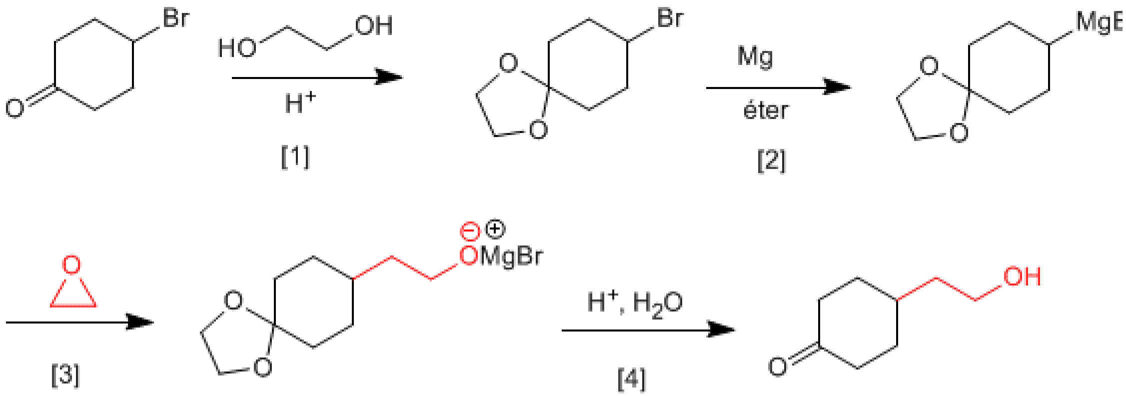


[1] Protección de la cetona.
[2] Ataque del acetiluro al carbono del bromo.
[3] Desprotección del carbonilo

Veamos un segundo ejemplo:



Es necesario proteger la cetona antes de formar el organometálico para evitar la dimerización del compuesto.



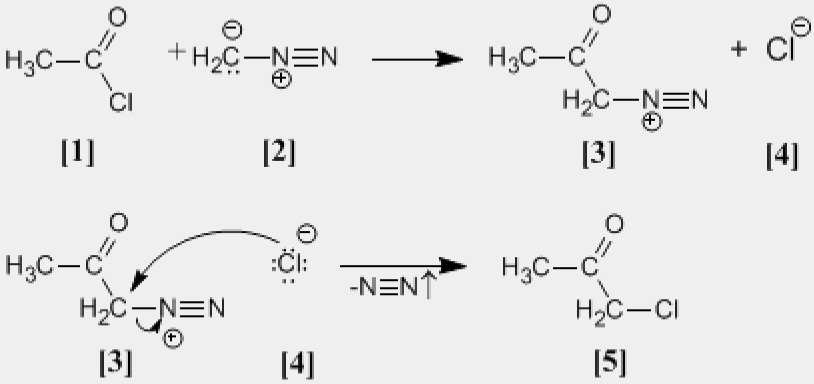
[1] Protección de la cetona.
[2] Formación del magnesiano.
[3] Apertura del oxaciclopropano.
[4] Desprotección y protonación del alcóxido.

Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α-dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

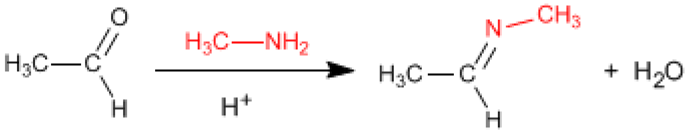
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.



Formación de Iminas

La reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con aminas primarias genera iminas **[2]**. La reacción se favorece en un medio ligeramente ácido (pH=4.5).

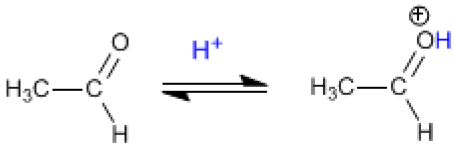


[1] [2]

El control del pH es fundamental, puesto que se requiere la protonación del oxígeno del carbonilo para favorecer el ataque nucleófilo.

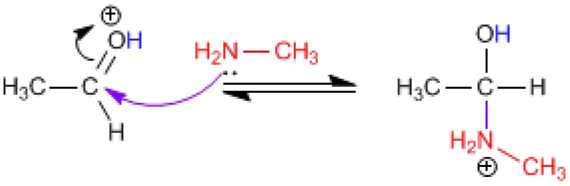
Mecanismo:

Etapa 1. Protonación del grupo carbonilo que aumenta la polaridad positiva sobre el carbono y favorece el ataque nucleófilo.



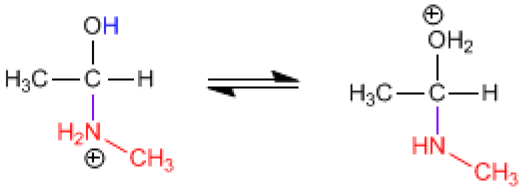
[1] [3]

Etapa 2. Ataque nucleófilo de la amina primaria al carbono carbonilo.



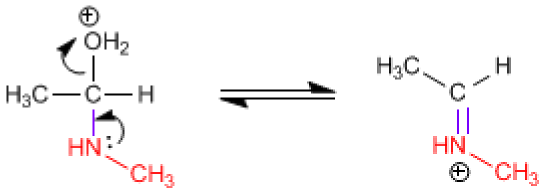
[3] [4]

Etapa 3. Protonación del grupo hidroxilo para transformarlo en buen grupo saliente.



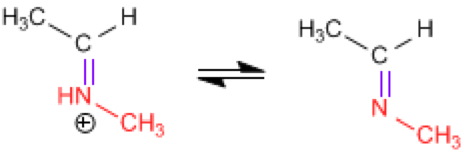
[4] [5]

Etapa 4. Perdida de agua y formación de la imina protonada.



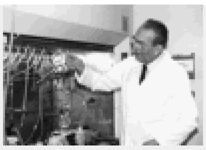
[5] [6]

Etapa 5. Desprotonación del catión.



[6] [7]

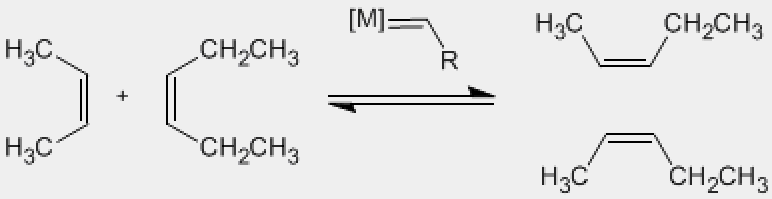
George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamentes ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

Metátesis de Alquenos

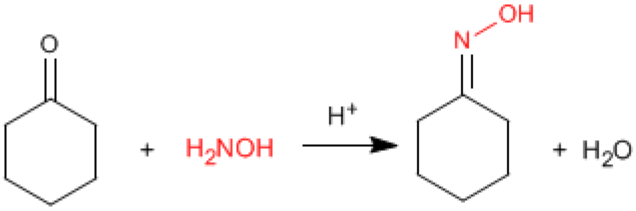
En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



[1] [2] [3]

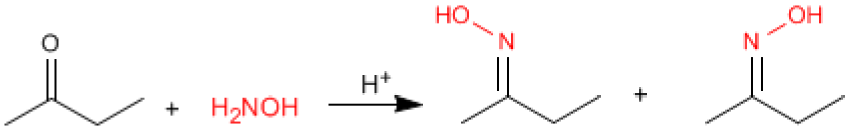
Formación de Oximas

Las oximas **[3]** se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** e hidroxilamina **[2]** en un medio débilmente ácido. El mecanismo es análogo al de formación de iminas.



[1] [2] [3]

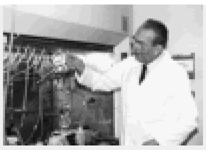
Las oximas de aldehídos y cetona asimétricas presentan isomería Z/E dependiendo de la posición del grupo hidroxilo.



(E) (Z)

Las iminas e hidrazonas (que comentaremos a continuación) también presentan esta característica.

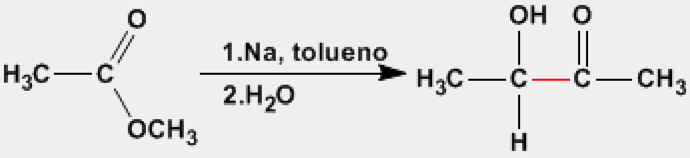
George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamentes ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

Aciloínica (Condensación)

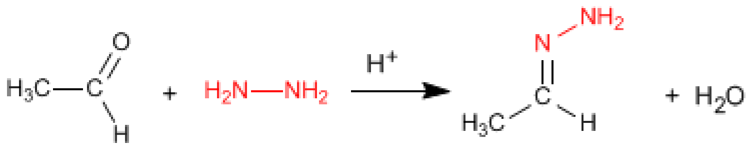
La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



[1] [2]

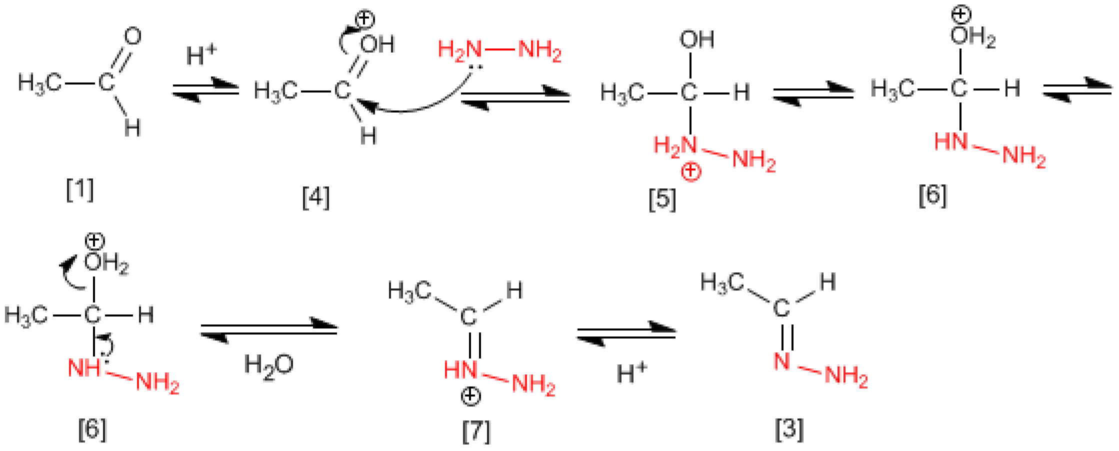
Formación de Hidrazonas

Las hidrazonas **[3]** se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con hidrazina **[2]**. Igual que en el caso de las iminas y oximas requiere pH=4.



[1] [2] [3]

Aunque el mecanismo es análogo al de formación de iminas, comentaremos de nuevo los pasos.



El etanal **[1]** se protona formando su ácido conjugado **[4]**. La importante polaridad del carbono carbonilo de **[4]** favorece el ataque de la hidrazina **[2]** para formando el intermedio **[5]**. El compuesto **[5]** intercambia un protón entre el nitrógeno y el oxígeno, transformando el grupo hidroxilo en agua (buen grupo saliente). El intermedio **[6]** pierde una molécula de agua transformándose en **[7]**, cuya desprotonación da la hidrazona final **[3].**

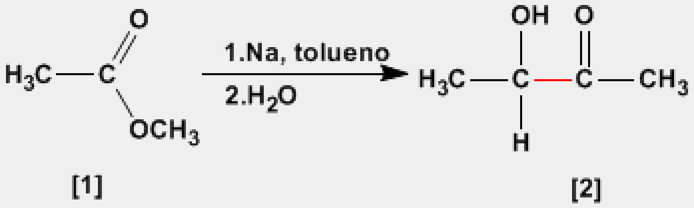
Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos.

Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

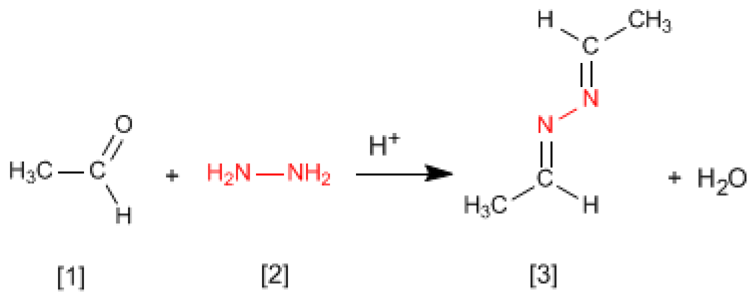
Aciloínica (Condensación)

La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



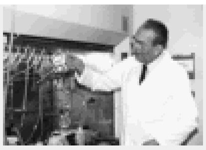
Formación de Azinas

La hidrazina **[2]** reacciona con dos moleculas de aldehido **[1]** para formar azinas **[3].**



El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

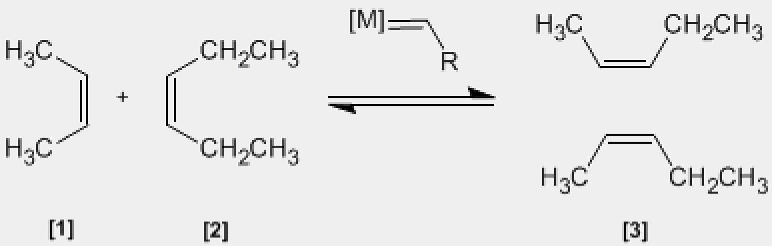
George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.
Lugar de nacimiento: Budapest
Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949
Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario
Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamentes ácidos.
Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

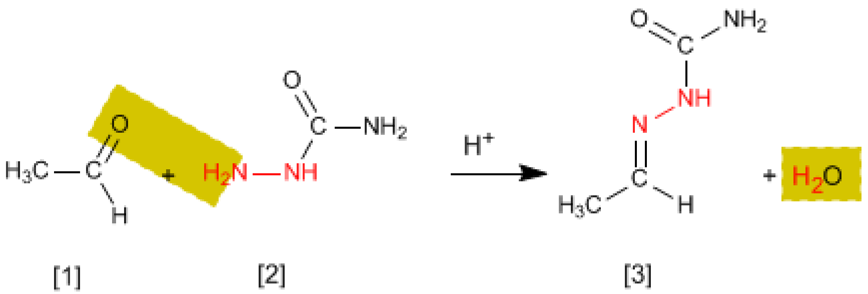
Metátesis de Alquenos

En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



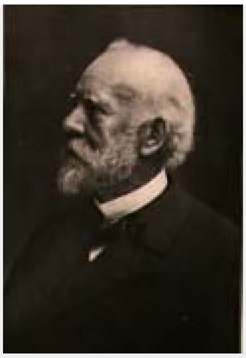
Formación de Semicarbazonas

Las semicarbazonas **[3]** se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con semicarbazida **[2]**. Veamos un ejemplo:



El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

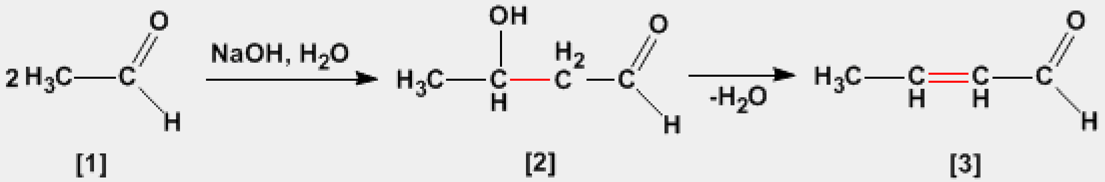
Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

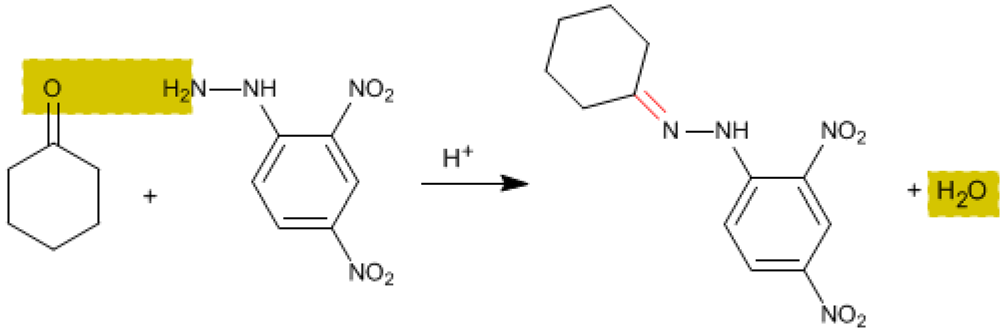
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



Ensayo de la 2,4-Dinitrofenilhidrazina

Se trata de un ensayo analítico específico de aldehídos y cetonas. Los carbonilos **[1]** reaccionan con 2,4-Dinitrofenilhidrazina **[2]** formando fenilhidrazonas **[3]** que precipitan de color amarillo. La aparicion de precipidado es un indicador de la presencia de carbonilos en el medio.



[1] [2] [3]

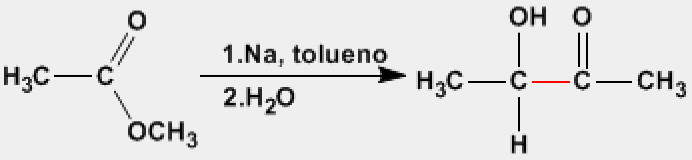
El mecanismo de la reacción es análogo al de formación de iminas.

Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Aciloínica (Condensación)

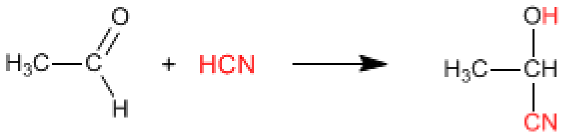
La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



[1] [2]

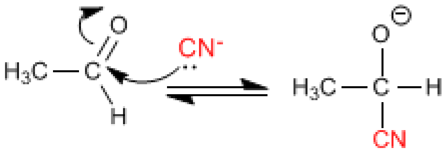
Formación de Cianhidrinas

Las cianhidrinas **[3]** se forman por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con ácido cianhídrico **[2]** y son compuestos que contienen un grupo cinano y un hidroxi sobre el mismo carbono.



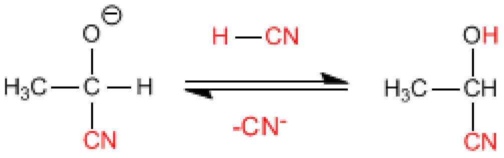
[1] [2] [3]

El mecanismo de la reacción transcurre en dos etapas:
Etapa 1. Los iones cianuro actúan como nucleófilos atacando al carbono carbonilo. El ácido cianhídrico es demasiado débil para generar cantidades importantes de cianuro, por ello, se añade cianuro de sodio o potasio al medio, garantizando la cantidad suficiente de cianuro para que la reacción transcurra en buen rendimiento.



[1] [4]

Etapa 2. En este paso el ión alcóxido **[4]** se protona arrancando hidrógenos al ácido cianhídrico. En esta etapa se regeneran los iones cianuro.



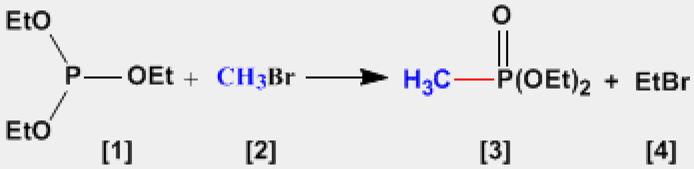
[4] [3]

Kurt Alder (1902 - 1958)

Origen: Químico alemán.
Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).
Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Arbuzov (Reacción)

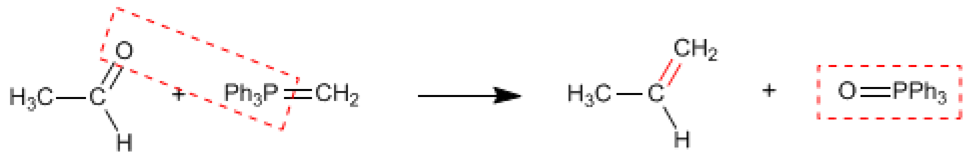
La reacción de Abuzov se emplea en la síntesis de fosfonatos **[3]** a partir de fosfitos **[1]**. Los fosfonatos obtenidos en la síntesis de Abuzov se emplean como materiales de partida en la síntesis de Horner-Wittig.



[1] [2] [3] [4]

Reacción de Wittig

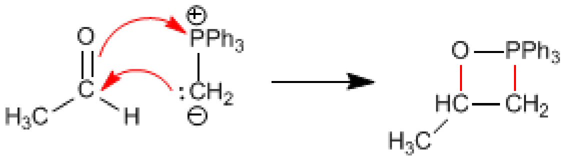
La reacción de Wittig emplea Iluros de fósforo **[2]** para transformar aldehídos y cetonas **[1]** en alquenos **[3]**. Como subproducto se obtiene el óxido de trifenilfosfina **[4].**



[1] [2] [3] [4]

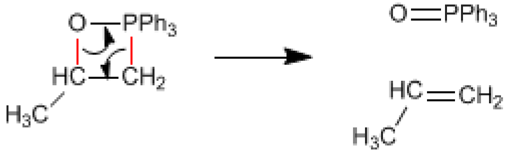
En el mecanismo de la reacción el iluro y el carbonilo se combinan para formar un oxafosfetano que rompe dejando libre el alqueno final.

Etapa 1. El etanal y el iluro se combian formando el fosfetano.



[1] [2] [5]

Etapa 2. El fosfetano rompe formando el alqueno y oxido de trifenilfosfina.

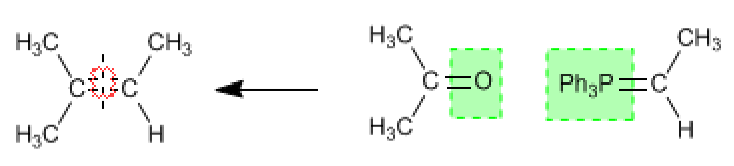


[4]

[3]

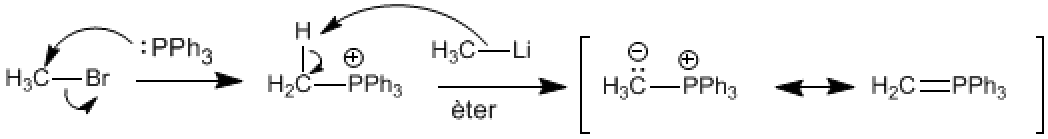
[5]

Ejemplo - Obtener mediante Wittig el 2-Metilbut-2-eno

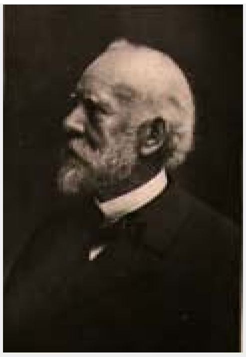


Se rompe el alqueno por el doble enlace y a cada carbono se le agrega el grupo encerrado en verde.

Los **iluros de fósforo** se preparan mediante reacción de haloalcanos y trifenilfosfina, seguido de desprotonación del carbono con base fuerte (organometálicos de litio).



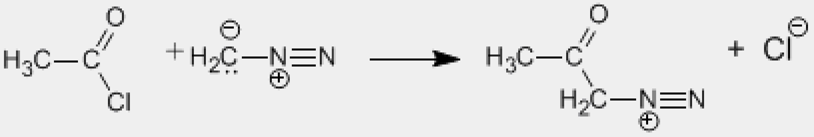
Charles Friedel (1832 - 1899)



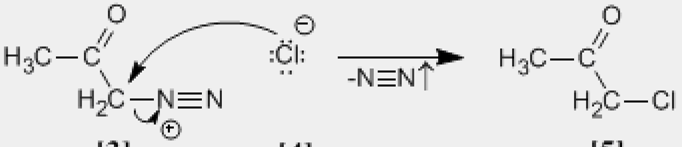
Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.



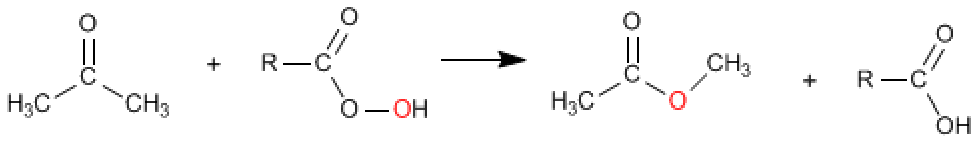
[1] [2] [3] [4]



[3] [4] [5]

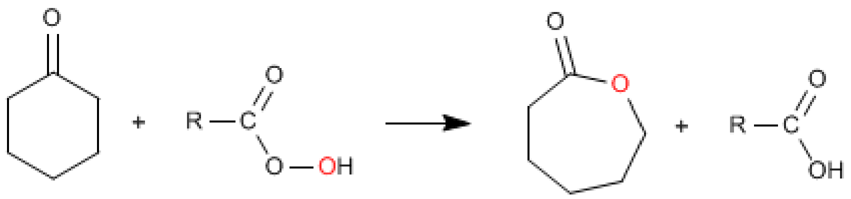
Oxidación de Baeyer Villiger

La reacción de cetonas **[1]** con perácidos **[2]** produce ésteres **[3]**. El oxígeno del perácido se inserta entre el carbono carbonilo y el carbono alfa de la cetona. Esta reacción fue descrita por Adolf von Baeyer y Victor Villiger in 1899.



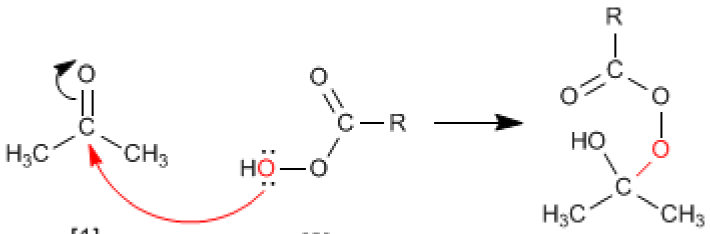
[1] [2] [3] [4]

A partir de cetonas cíclicas se obtienen ésteres cíclicos (lactonas)



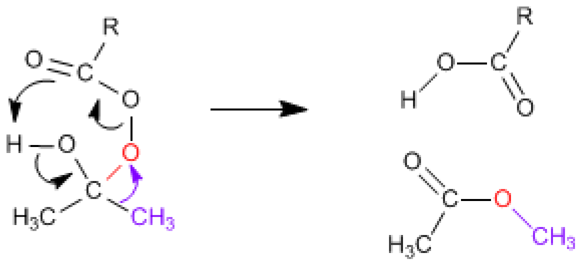
El mecanismo de Baeyer Villiger comienza con el ataque nucleófilo del perácido sobre el carbonilo, seguido de la migración del sustituyente desde el grupo carbonilo al oxígeno del perácido.

Etapa 1. Adición del perácido al carbonilo



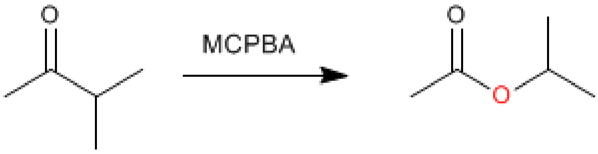
[1] [2]

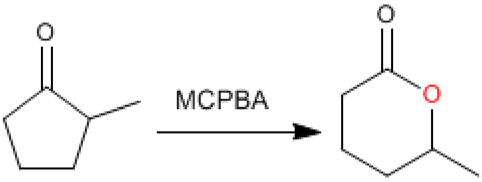
Etapa 2. Migración del sustituyente desde carbono carbonilo hacia el oxígeno (rojo)



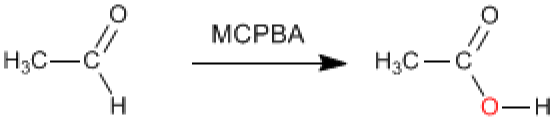
Cuando la cetona tiene dos sustituyentes diferentes migra mejor el más sustituido. Existe un orden de migración que nos ayuda a decidir que sustituyente pasa a unirse al oxígeno del perácido.

Orden de migración: H > carbono terciario > ciclohexilo > carbono secundario » fenilo > carbono primario > metilo

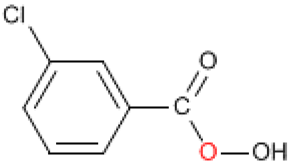




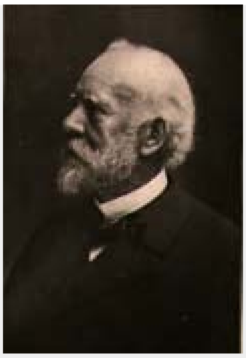
Como puede observarse en el orden de migración, el grupo que mejor migra, por su pequeño tamaño, es el hidrógeno, por ello, al tratar aldehídos con perácidos se produce la migración del hidrógeno formándose ácidos carboxílicos.



El **MCPBA** (Ácido meta-cloroperoxibenzoico) es un perácido ampliamente utilizado en la epoxidación de alquenos y también en Baeyer-Villger. La fórmula del MCPBA se muestra a continuación.



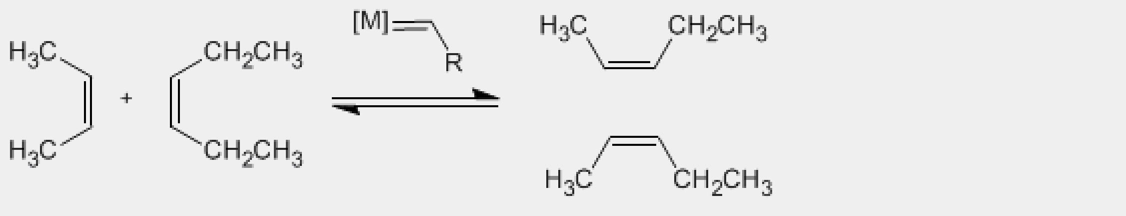
Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Quimico frances..
Lugar de nacimiento: Estrasburgo.
Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.
Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.
Premio Nobel:

Metátesis de Alquenos

En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.

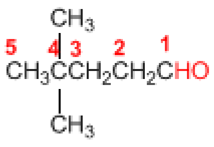


[1] [2] [3]

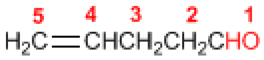
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Reglas IUPAC

Regla 1. Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación -ano del alcano correspondiente por -al. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).

Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo -dial.



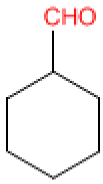
4,4-Dimetilpentanal



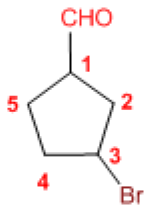
Hex-4-enal

Hexanodial

Regla 2. El grupo -CHO se denomina -carbaldehído. Este tipo de nomenclatura es muy útil cuando el grupo aldehído va unido a un ciclo. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.

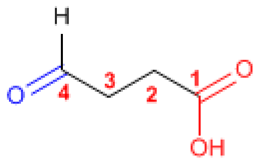


Ciclohexanocarbaldehído

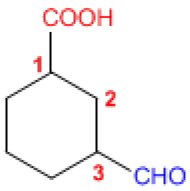


3-Bromociclopentanocarbaldehido

Regla 3. Cuando en la molécula existe un grupo prioritario al aldehído, este pasa a ser un sustituyente que se nombra como oxo- o formil-.



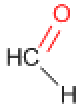
Àcido 4-oxobutanoico



Àcido 3-formilciclohexanocarboxílico

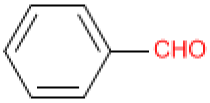
Tanto -carbaldehído como formil- son nomenclaturas que incluyen el carbono del grupo carbonilo. -carbaldehído se emplea cuando el aldehído es grupo funcional, mientras que formil- se usa cuando actúa de sustituyente.

Regla 4. Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



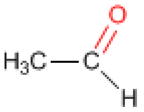
Formaldehído

(Metanal)



Benzaldehído

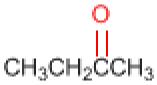
(Bencenocarbaldehído)



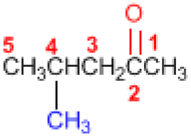
Acetaldehído

(Etanal)

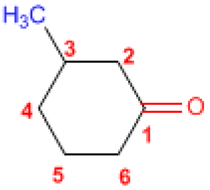
Regla 5. Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación -ano del alcano con igual longitud de cadena por -ona. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butanona

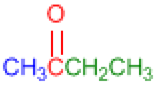


4-Metil-2-pentanona

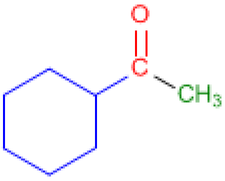


3-Metilciclohexanona

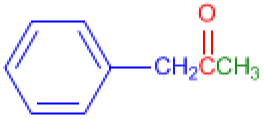
Regla 6. Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra cetona.



Etil metil cetona

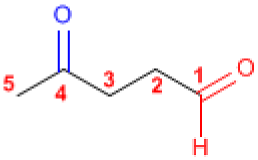


Ciclohexil metil cetona

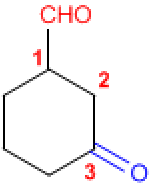


Fenil metil cetona

Regla 7. Cuando la cetona no es el grupo funcional de la molécula pasa a llamarse oxo-.



4-Oxopentanal

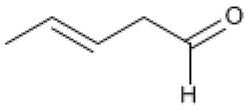


3-Oxociclohexanocarbaldehído

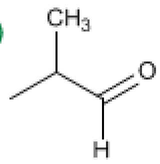
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.1

Nombra los siguientes aldehídos y cetonas:

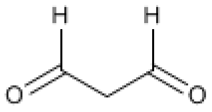
a)



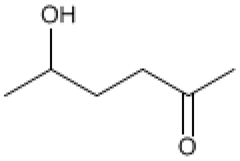
b)



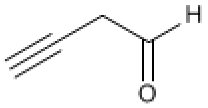
c)



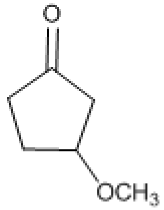
d)



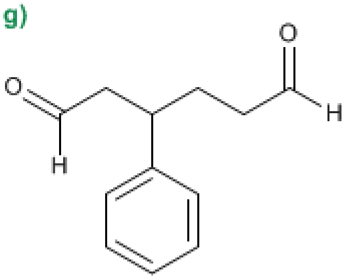
e)



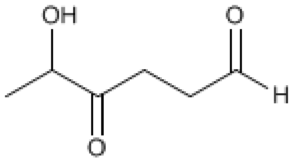
f)



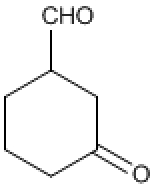
g)



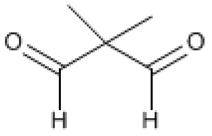
h)



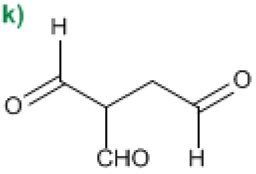
i)



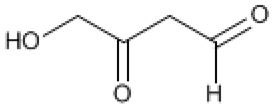
j)



k)

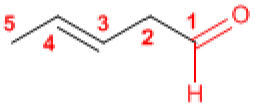


l)

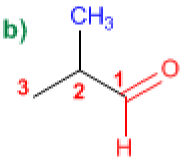


Solución

a)



b)



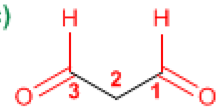
1. Cadena principal: 5 carbonos (pentano)

2. Numeración: comienza en el aldehído (grupo funcional)
Grupo funcional: aldehído
3. Nombre: Pent-3-enal

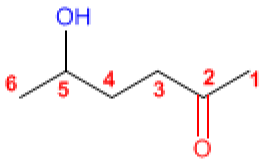
1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Numeración: localizador más bajo al aldehído.
3. Grupo funcional: aldehído
4. Sustituyentes: metilo en 2.
5. Nombre: 2-Metilpropanal

Los aldehídos y cetonas son prioritarios sobre alquenos y alquinos, y se numeran otorgándoles el localizador más bajo

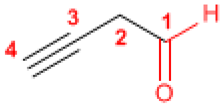
c)



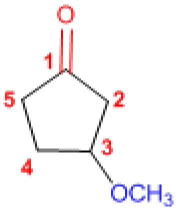
d)



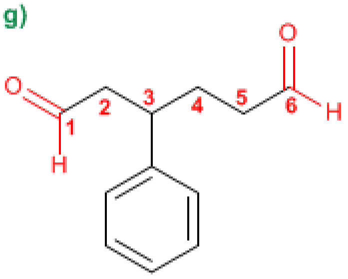
e)



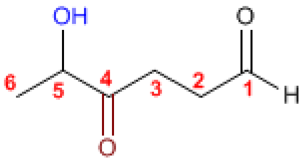
f)



g)



h)



1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehido)
3. Nombre: Propanodial

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: asignar el menor localizador a la cetona
4. Sustituyentes: hidroxi en 5.
5. Nombre: 5-Hidroxihexan-2-ona

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Nombre: But-3-inal

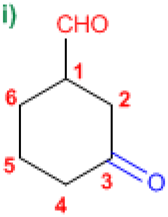
1. Cadena principal: ciclo de 5 miembros (ciclopentano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: comienza en la cetona y prosigue hacia el sustituyente
4. Sustituyentes: metoxi en 3.
5. Nombre: 3-Metoxiciclopentanona

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehido (dialdehido)
3. Numeración: comienza en el extremo que otorga al fenilo el localizador más bajo.
4. Sustituyentes: fenilo en 3.
5. Nombre: 3-Fenilhexanodial

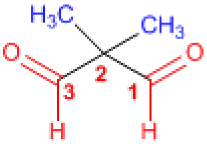
1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: hidroxi en 5 y oxo en 4.
5. Nombre: 5-Hidroxi-4-oxohexanal

Los aldehídos son prioritarios sobre las cetonas que pasan a nombrarse como sustituyentes (oxo-)

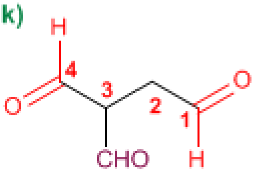
i)



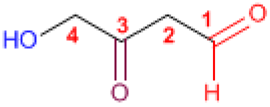
j)



k)



l)



1. Cadena principal: ciclo de 6 miembros (ciclohexano)
2. Grupo funcional: aldehído (-carbaldehído)
3. Numeración: menor localizador al grupo -CHO (este no se numera)
4. Sustituyentes: cetona (oxo-) en 3
5. Nombre: 3-Oxociclohexanocarbaldehído

1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Sustituyentes: metilos en 2,2.
4. Nombre: 2,2-Dimetilpropanodial

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Sustituyentes: formil en 3
4. Nombre: 3-Formilbutanodial

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: hidroxi en 4 y oxo en 3.
5. Nombre: 4-Hidroxi-3-oxobutanal

Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.2

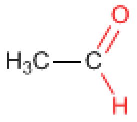
PRINT EMAIL

Dibuja la estructura de los siguientes aldehídos y cetonas:

a) Etanal (acetaldehído)
b) 3-Metilbutanal
c) Benzaldehído
d) 4-Hidroxiciclohexanocarbaldehído
e) 3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído
f) 2-Metil-2,5-octanodiona
g) 2,5-Dioxooctanodial
h) 1,3-Ciclohexanodiona
i) 3-Metil-3-pentenal
j) 3-Oxobutanal
k) 3-Hidroxiciclopentanona
l) 4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal

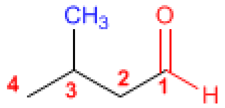
Solución

a)



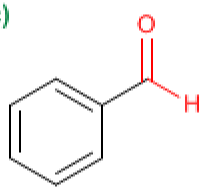
Etanal (acetaldehído)

b)



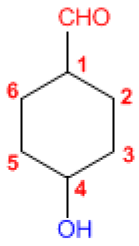
3-Metilbutanal

c)



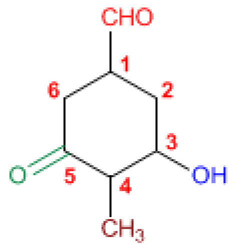
Benzaldehído

d)



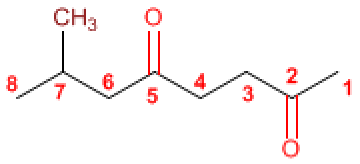
4-Hidroxiciclohexanocarbaldehído

e)



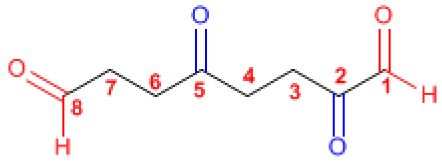
3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído

f)



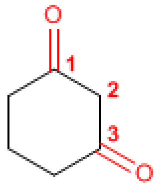
7-Metil-2,5-octanodiona

g)



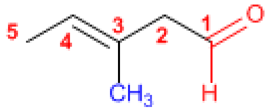
2,5-Dioxooctanodial

h)



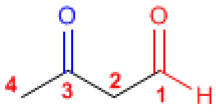
1,3-Ciclohexanodiona

i)



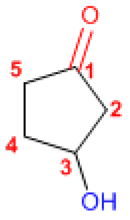
3-Metil-3-pentenal

j)



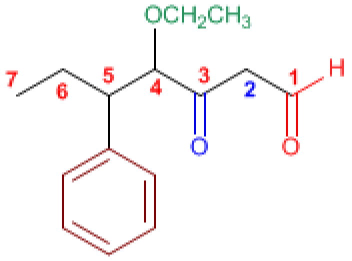
3-Oxobutanal

k)



3-Hidroxiciclopentanona

l)

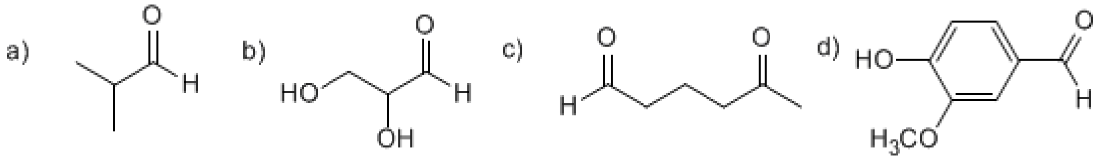


4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal

PROBLEMAS RESUELTOS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

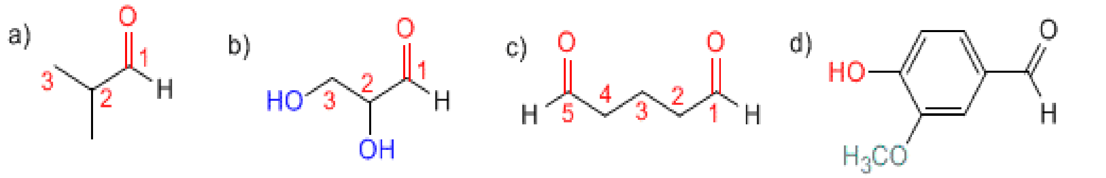
Aldehídos y Cetonas: Problema 1

1) A continuación se dan nombres comunes y las fórmulas estructurales de algunos compuestos carbonílicos. Indique el nombre correspondiente según la IUPAC.



isobutiraldehído gliceraldehído glutaraldehído vainillina

Solución

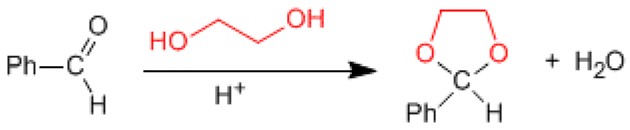


2-metilpropanal 2,3-dihidroxipropanal pentanodial 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído

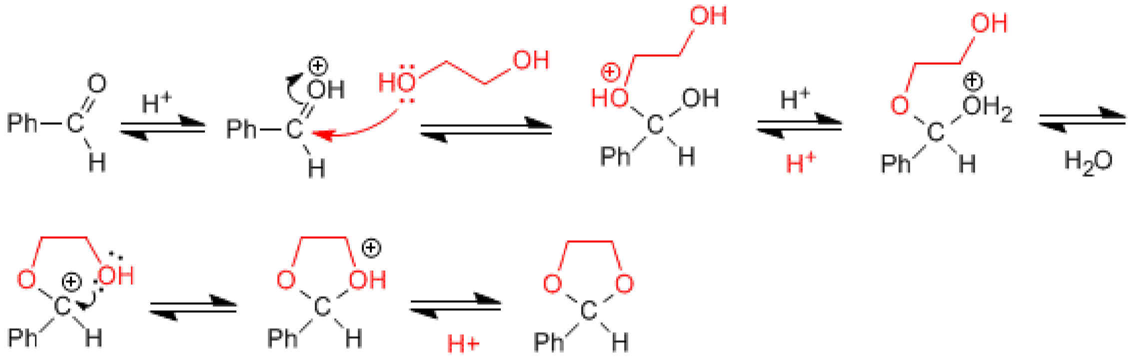
Aldehídos y cetonas: Problema 2

Dibuje la estructura del acetal que se forma cuando el benzaldehído se calienta con 1,2-etanodiol en medio ácido. Escriba un mecanismo detallado que justifique su formación. Describa paso a paso la hidrólisis de este acetal en medio ácido acuoso.

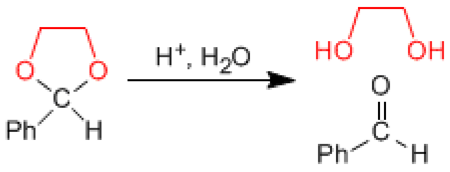
SOLUCIÓN



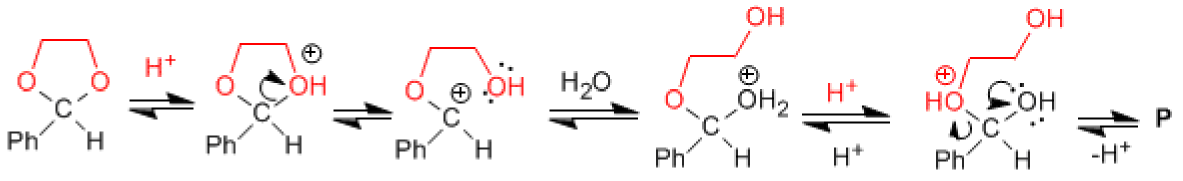
Mecanismo de formación del acetal:



La hidrólisis del acetal en medio ácido acuoso sigue es etapas inversas a la síntesis.



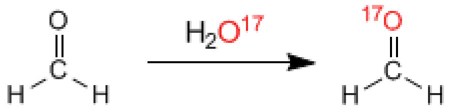
Mecanismo de hidrólisis del acetal cíclico.



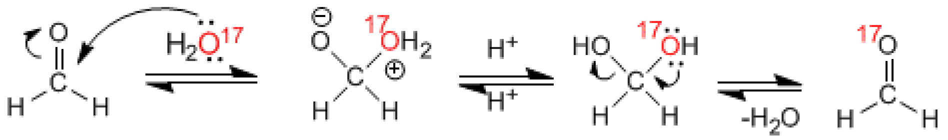
Aldehídos y Cetonas: Problema 3

Cuando se disuelve formaldehido en agua marcada con ^{17}O, se observa que después de unas horas tanto el hidrato del formaldehido como el formaldehido han incorporado el isótopo ^{17}O. Sugiera una explicación razonable de este hecho.

SOLUCION



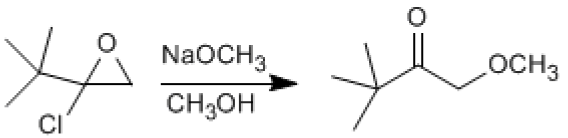
Mecanismo:



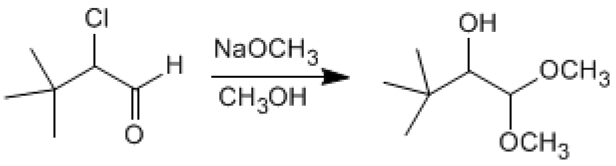
Aldehídos y Cetonas: Problema 4

Sugiera un mecanismo razonable para una de las siguientes reacciones:

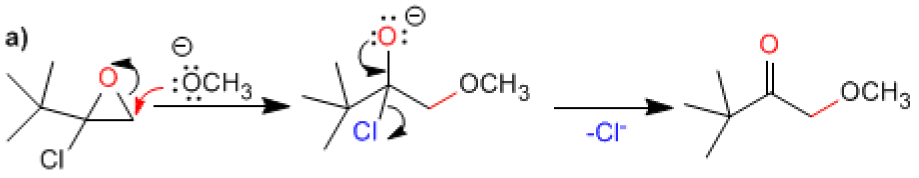
a)



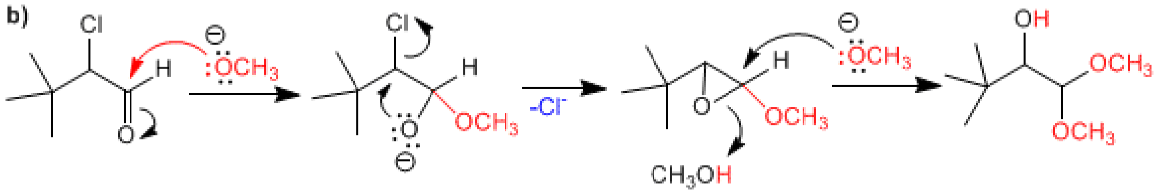
b)



SOLUCION



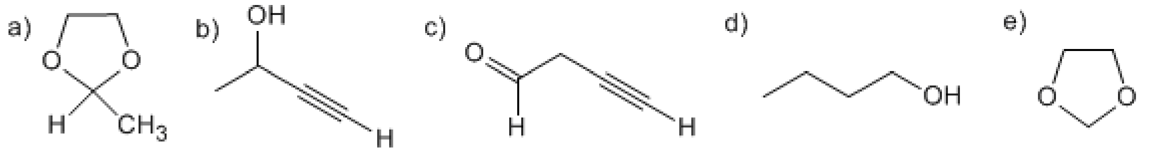
La primera etapa consiste en la apertura del oxaciclopropano sobre el carbono menos sustituido. En la segunda etpa, la cesión del par del oxígeno elimina el cloro, formándose un carbonilo.



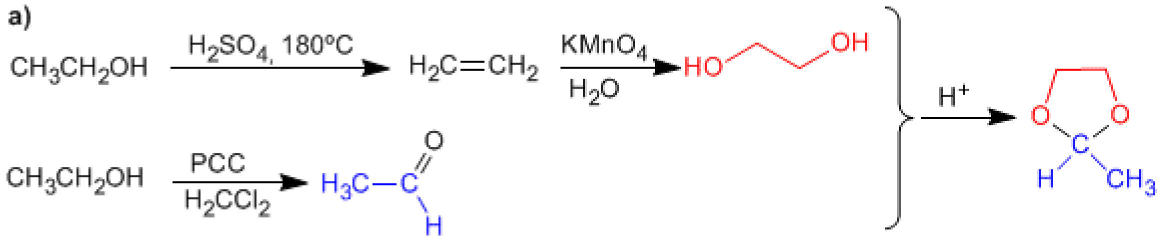
En el primer paso hay dos posibles posiciones de ataque; el carbono carbonilo y el carbono del cloro. Como el producto final no tiene metóxido en el carbono del cloro, atacamos al carbonilo. En la segunda etapa se produce una sustitución nucleófila intramolecular. Para terminar el metóxido abre el epóxido.

Aldehídos y Cetonas: Problema 5

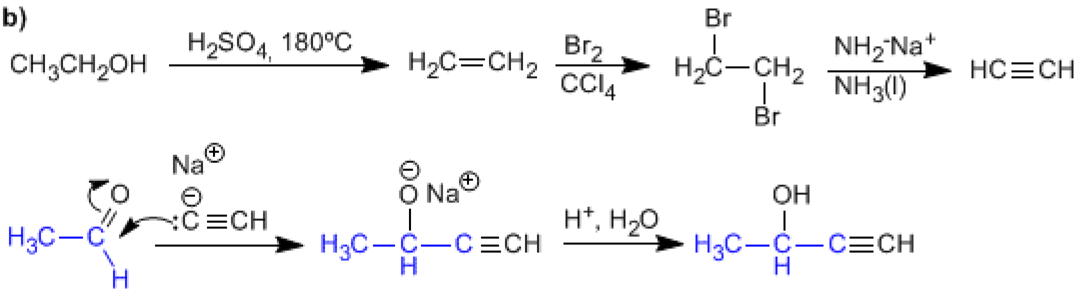
Usando etanol como fuente de todos los átomos de carbono y los reactivos que necesite, describa una síntesis eficiente de cada una de las sustancias siguientes:



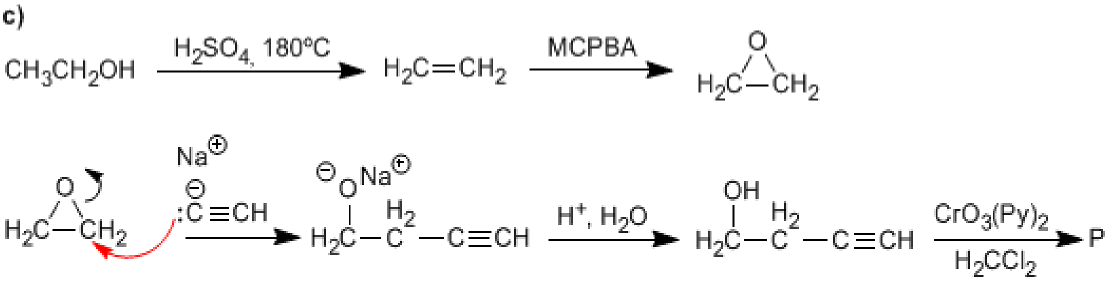
SOLUCIÓN



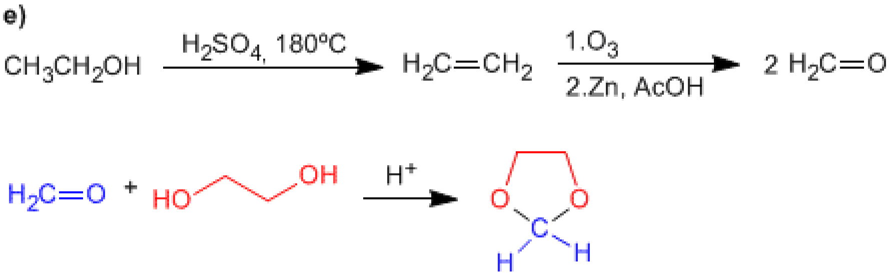
b)



c)

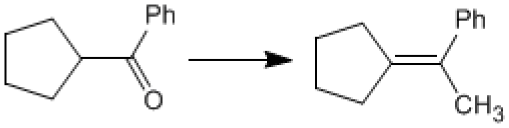


e)

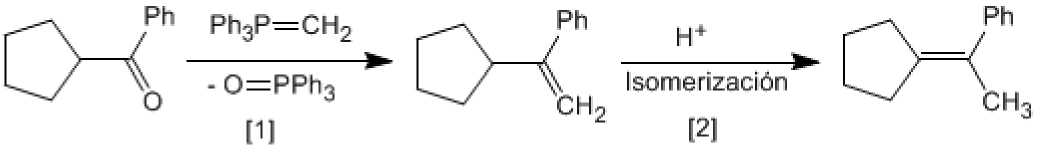


Aldehídos y Cetonas: Problema 6

Utilizando los reactivos necesarios, indicar las etapas que permiten realizar la siguiente transformación:



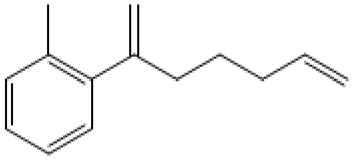
SOLUCIÓN



[1] Reacción de Wittig
[2] Isomerización en medio ácido, impulsada por la mayor estabilidad del alqueno interno.

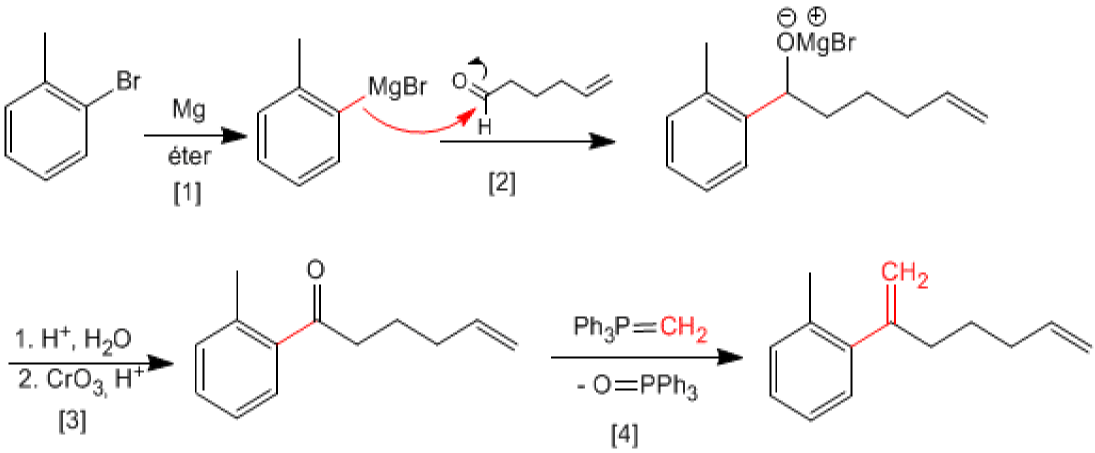
Aldehídos y Cetonas: Problema 7

A partir de 5-hexenal y o-bromotolueno obtener el siguiente producto.



Pueden ser necesarios reactivos orgánicos e inorgánicos adicionales.

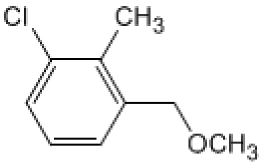
SOLUCIÓN



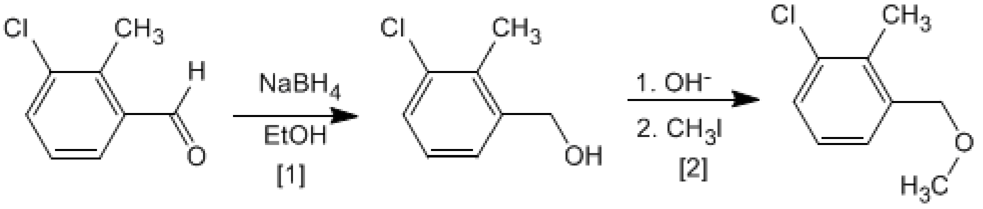
[1] Formación del magnesiano
[2] Ataque nucleófilo del magnesiano al carbonilo.
[3] Hidrólisis y posterior oxidación del alcohol secundario.
[4] Reacción de Wittig entre la cetona y el trifenilmetilenfosforano.

Aldehídos y Cetonas: Problema 8

Obtener a partir de 3-cloro-2-metilbenzaldehído y de los reactivos necesarios el compuesto siguiente:



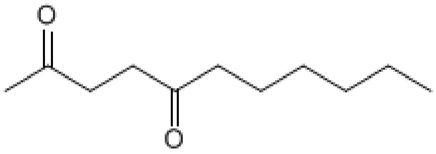
SOLUCIÓN



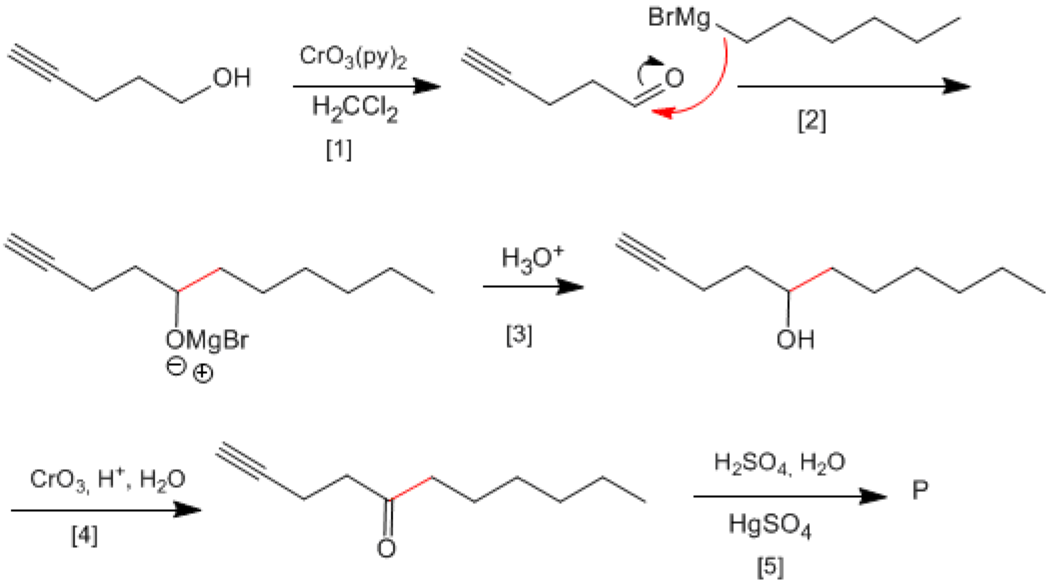
[1] Reducción del aldehído a alcohol

[2] Síntesis de Williamson de éteres.

Aldehídos y Cetonas: Problema 9

A partir de 4-pentin-1-ol obtener: 

SOLUCIÓN

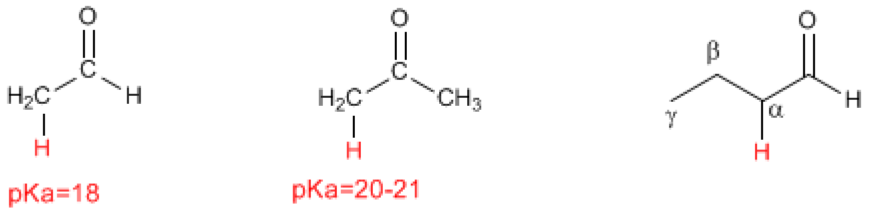


[1] Oxidación del alcohol a aldehído
[2] Formación del enlace carbono-carbono mediante organometálicos de magnesio
[3] Protonación del alcohol
[4] Oxidación del alcohol con Jones (Puedes utilizar también $CrO_3(py)_2$)
[5] Hidratación Markovnikov del alquino, para formar cetonas

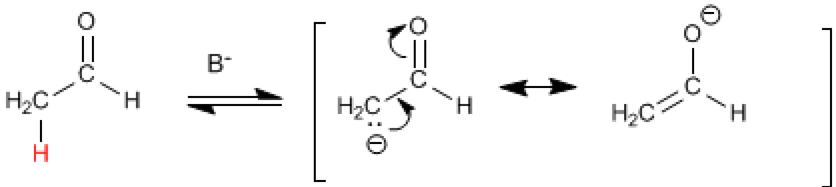
TEORÍA DE ENOLES Y ENOLATOS

Formación de Enolatos

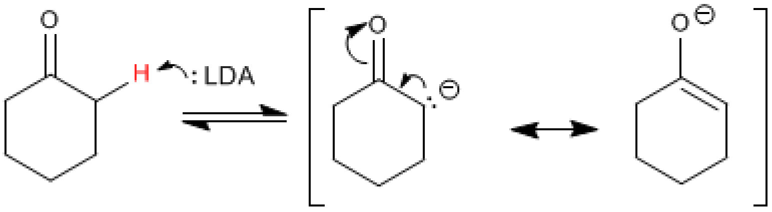
Los aldehídos y cetonas presentan hidrógenos ácidos en la posición vecina al grupo carbonilo, conocida como posición alfa. Estos hidrógenos presentan un pKa comprendido entre 18 y 21.



La acidez de los hidrógenos α es debida a la estabilización de la base conjugada (enolato) por resonancia.



Enolato del etanal

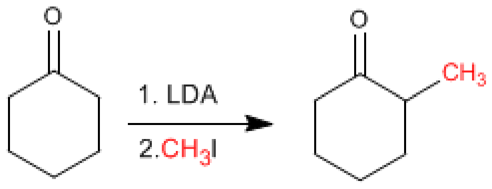


Enolato de la ciclohexanona

Alquilación de Enolatos

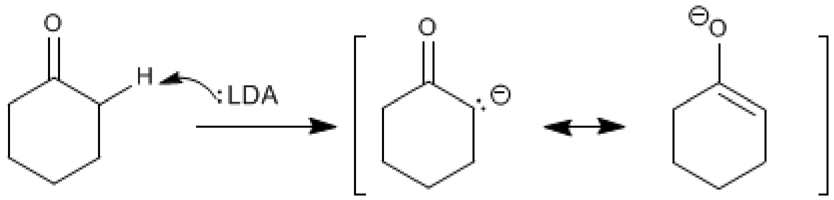
Los enolatos actúan como nucleófilos a través del carbono atacando a un gran número de electrófilos (haloalcanos, epóxidos, carbonilos, ésteres.....). En este punto nos fijaremos en la reacción entre enlolatos y haloalcanos, que permite añadir cadenas carbonadas a la posición a de la cadena.

La Ciclohexanona se convierte en 2-Metilciclhexanona por tratamiento con LDA seguido de yoduro de metilo.

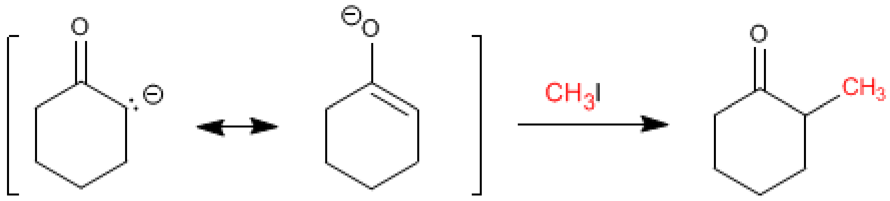


Etapas del mecanismo por el que se alquila la ciclohexanona:

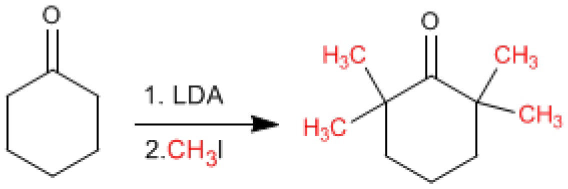
Etapa 1. Formación del enolato



Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el haloalcano (Reacción de tipo S_N2)



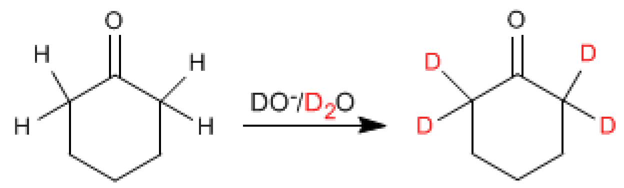
Las reacciones de alquilación tienen dos importantes problemas.
1. Competencia con la condensación aldólica. Los carbonilos en medio básico tienden a condensar para formar aldoles.
2. La reacción es difícil de controlar y tiende a polialquilar el carbonilo.



Ciclohexanona polialquilada

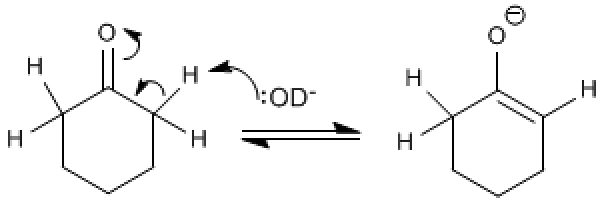
Intercambio hidrógeno - Deuterio

Los aldehídos y cetonas intercambian sus hidrógenos a por deuterios cuando se tratan con DO^-/D_2O o con D^+/D_2O. En medios básicos la reacción transcurre a través de enolatos y en medios ácidos los intermedios formados son enoles.

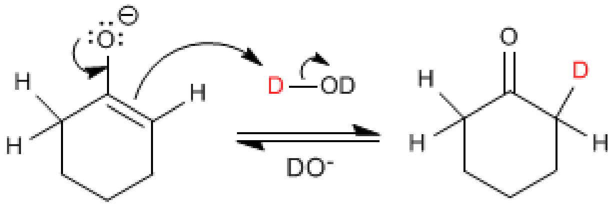


El mecanismo del intercambio hidrógeno-deuterio transcurre en los siguientes pasos:

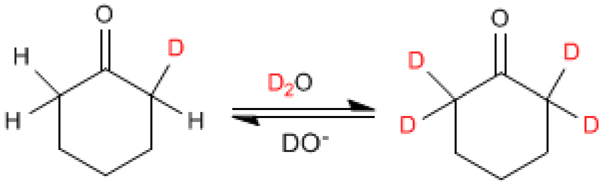
Etapa 1. Formación del enolato



Etapa 2. Transferencia del deuterio al enolato



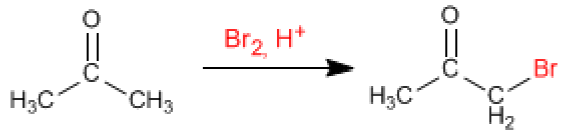
Etapa 3. Sustitución del resto de hidrógenos



Halogenación de aldehídos y cetonas

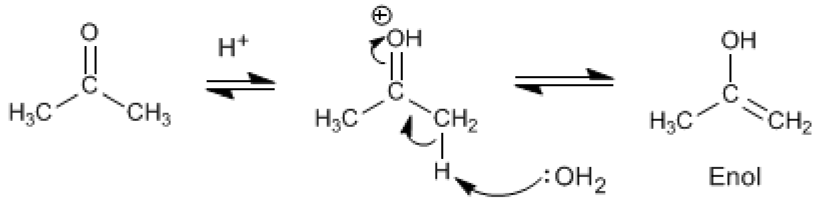
Los aldehídos y cetonas reaccionan con halógenos en medios ácidos o básicos produciéndose la sustitución de hidrógenos a por halógenos.

Halogenación de la propanona en medio ácido:

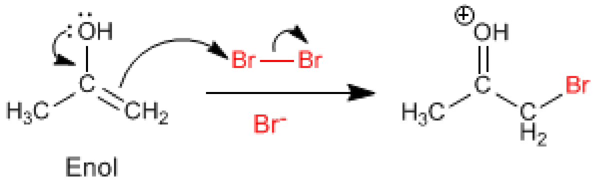


El mecanismo de halogenación en **medio ácido** tiene las siguientes etapas:

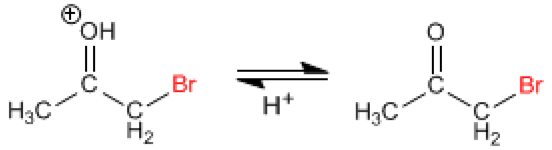
Etapa 1. Formación del enol



Etapa 2. Ataque nucleófilo del enol sobre el halógeno ayudado por la cesión del para del oxígeno.

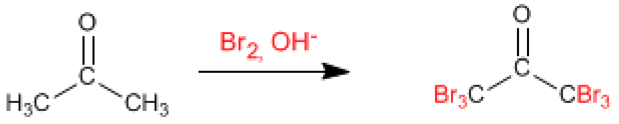


Etapa 3. Desprotonación



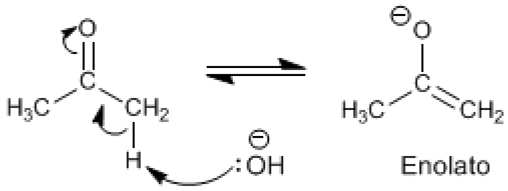
Trabajando con un equivalente de reactivo la halogenación para en una primera adición y no ocurren polialogenaciones. El paso clave del mecanismo es la formación del enol y esta etapa requiere protonar el oxígeno del carbonilo. Una vez halogenada la posición a el oxígeno se vuelve menos básico, debido al efecto electronegativo del bromo, protonándose peor .

Halogenación de la propanona en **medio basico**:

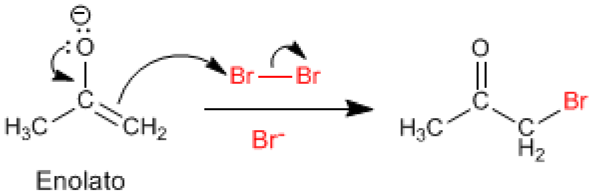


La halogenación en medio básico tiene el siguiente mecanismo:

Etapa 1. Formación del enolato



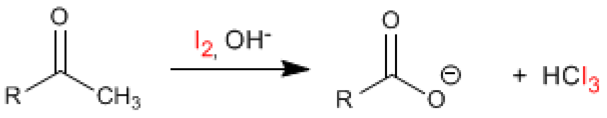
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el halógeno ayudado por la cesión del para del oxígeno.



Este mecanismo se repite otras 5 veces sustituyendo todos los hidrógenos a por halógenos. En este caso la reacción no para puesto que el producto halogenado es más reactivo que la propanona de partida. La base arranca mejor los hidrógenos en el producto halogenado (son más ácidos), haciendo imposible parar la reacción.

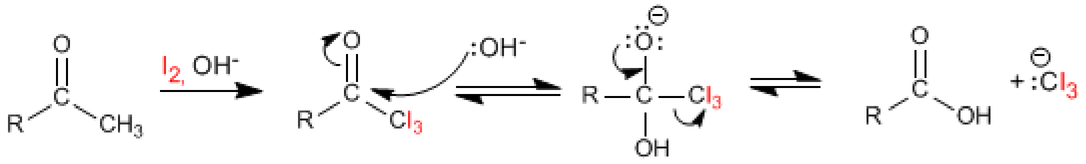
Reacción del Haloformo (Yodoformo)

Las cetonas metílicas **[1]** reaccionan con halógenos en medios básicos generando carboxilatos **[2]** y haloformo [**3**].



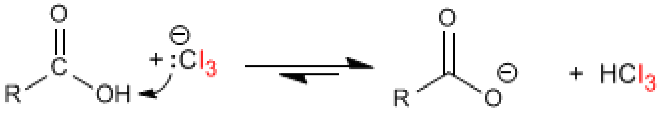
[1] [2] [3]

El mecanismo consiste en halogenar completamente el metilo, sustituyendo en una etapa posterior el grupo -CX_3 formado por -OH.



[1] [4] [5] [6] [7]

El grupo CI_3^- es muy básico y desprotona el ácido carboxílico formándose yodoformo y el carboxilato.

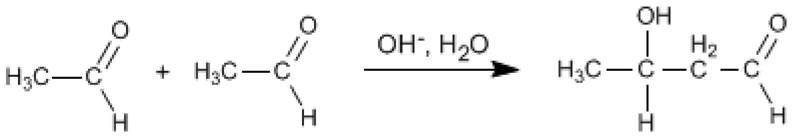


[6] [7] [2] [3]

Esta reacción (con yodo) puede emplearse como ensayo analítico para identificar cetonas metílicas aprovechando que el yodoformo precipita de color amarillo.

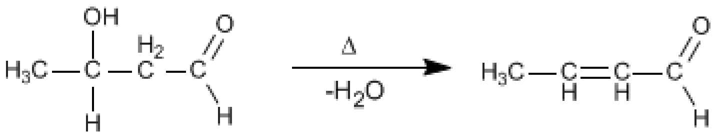
Condensación Aldólica

Aldehídos y cetonas [1] condensan en medios básicos formando aldoles [2]. Esta reacción se denomina condensación aldólica.



[1] [2]

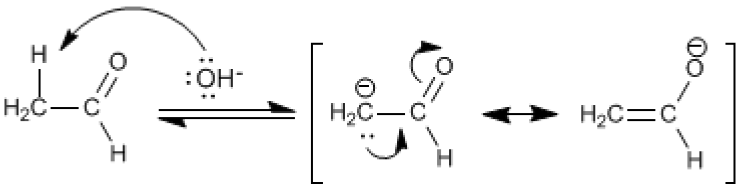
El aldol [2] formado deshidrata en el medio básico por calentamiento para formar un α,β-insaturado [3].



[2] [3]

El mecanismo de la condensación aldólica transcurre con formación de un enolato, que ataca al carbonilo de otra molécula. En esta condensación se forma un enlace carbono-carbono entre el carbonilo de una molécula y el carbono α de la otra.

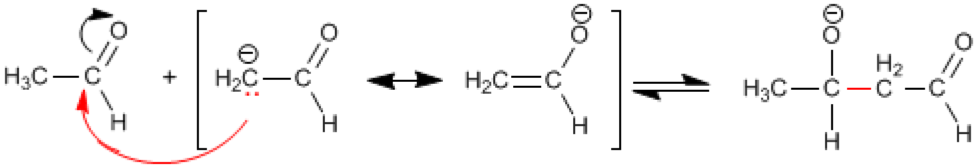
Etapa 1. Formación del enolato



[1] [4]

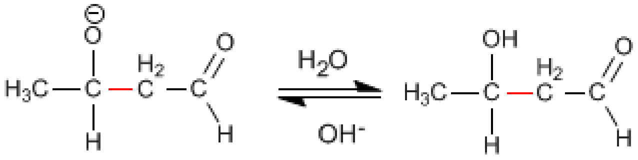
La base despotona el carbono alfa del etanal [1] generando el enolato [4] estabilizado por resonancia.

Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el carbonilo



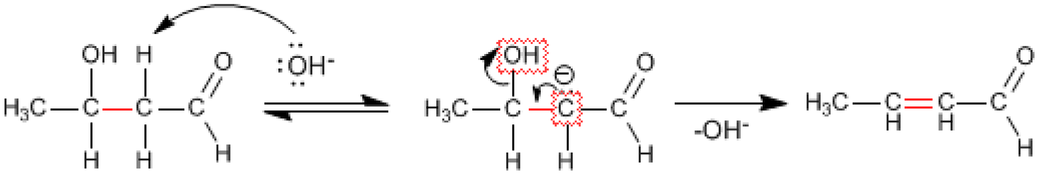
[1] [4] [5]

Etapa 3. Protonación



[5] [2]

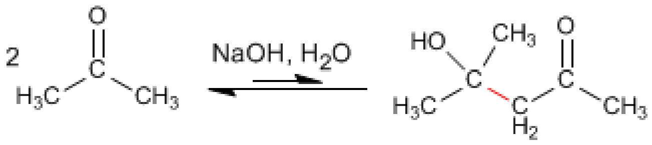
Etapa 4. Deshidratación del aldol



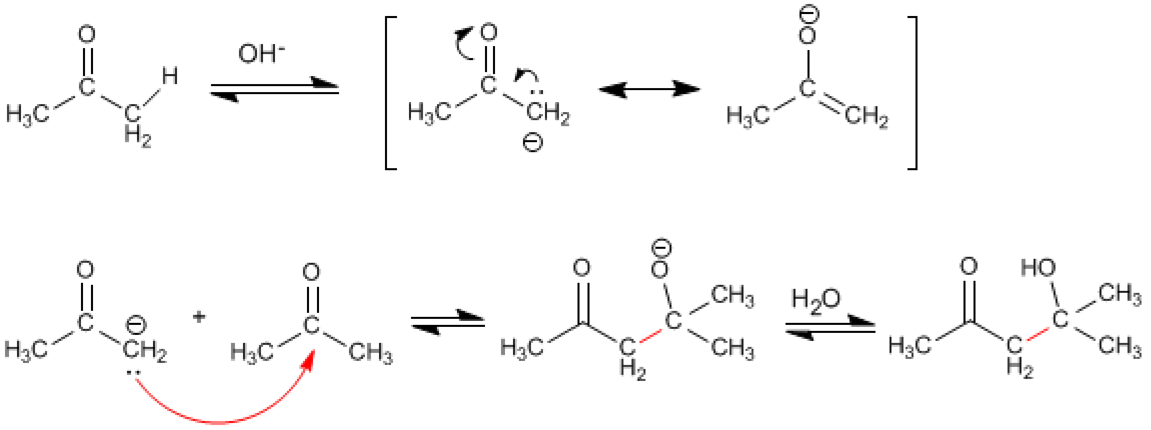
[2] [6] [3]

Condensación aldólica con cetonas

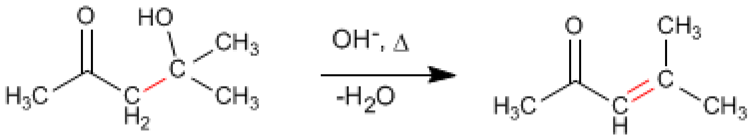
Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos y dan un rendimiento muy bajo en la condensación aldólica. Asi, dos moléculas de propanona condensan para formar el aldol correspondiente con un rendimiento del 2%. Se pueden conseguir porcentajes elevados del producto separándolo del medio de reacción según se va formando, o bien, calentando para deshidratarlo. De ambas formas los equilibrios de la aldólica se desplazan hacia el producto final.



Mecanismo de la reacción:

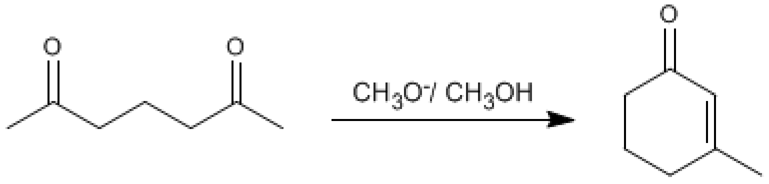


La deshidratación final permite el desplazamiento de los equilibrios. También se puede realizar una extracción del aldol del medio de reacción para favorecer la reacción.



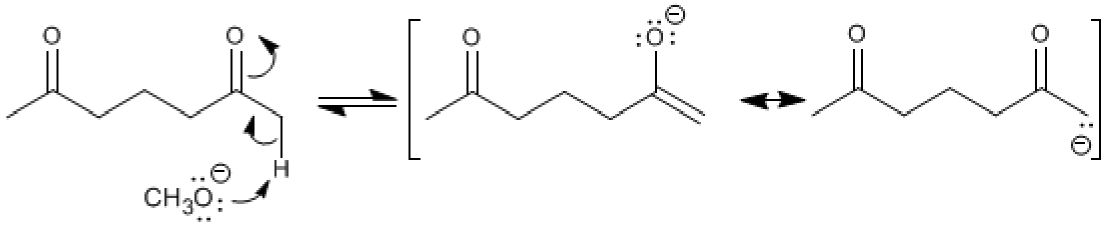
Condensación aldólica intramolecular

Los compuestos dicarbonílicos condensan mediante la aldólica intramolecular en medios básicos. En esta reacción se obtienen ciclos de cinco o seis miembros.
Así, la 2,6-heptanodiona condensa con metóxido en metanol para formar el 3-metilciclohex-2-enona.

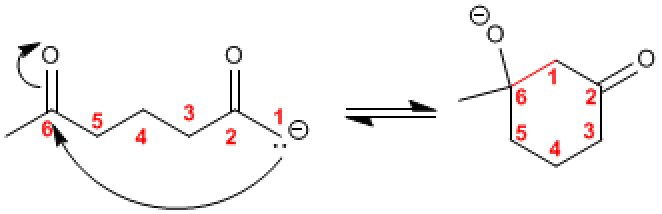


El mecanismo de la reacción transcurre a través de las siguientes etapas:

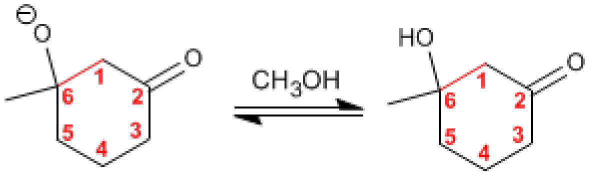
Etapa 1. Formación del enolato.



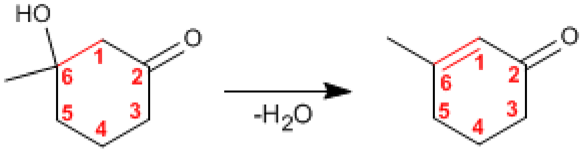
Etapa 2. Adición nucleófila intramolecular



Etapa 3. Protonación de la base del aldol



Etapa 4. Deshidratación del aldol



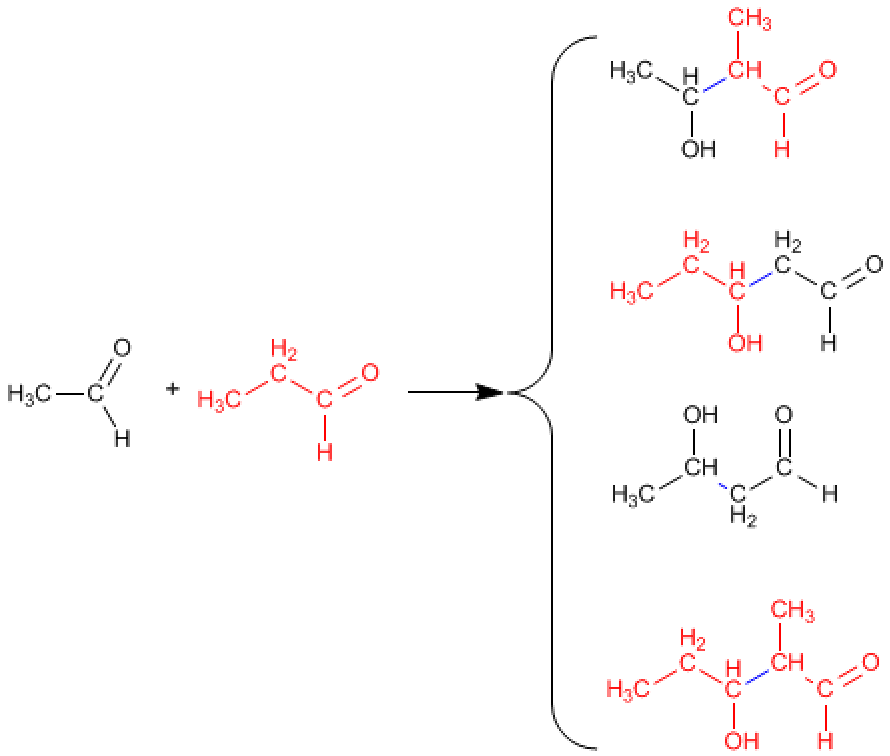
Condensación aldólica cruzada o mixta

La reacción entre dos carbonilos diferentes se llama aldólica cruzada o mixta. Esta reacción sólo tiene utilidad sintética en dos casos:

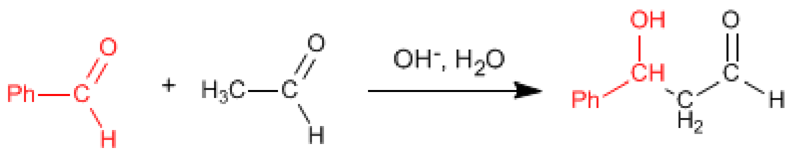
1. Sólo uno de los carbonilos puede formar enolatos.

2. Uno de los carbonilos es mucho más reactivo que el otro.

En el resto de situaciones la aldólica mixta genera mezclas de cuatro productos. Veamos como ejemplo la condensación del etanal y propanal.

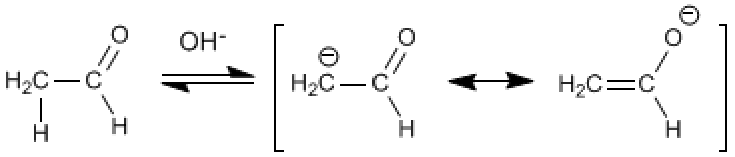


La condensación aldólica mixta del etanal con el benzaldehído genera un producto, cuando se trabaja en exceso de benzaldehído, debido a que el benzaldehído carece de hidrógenos en el carbono alfa y no puede formar enolatos.



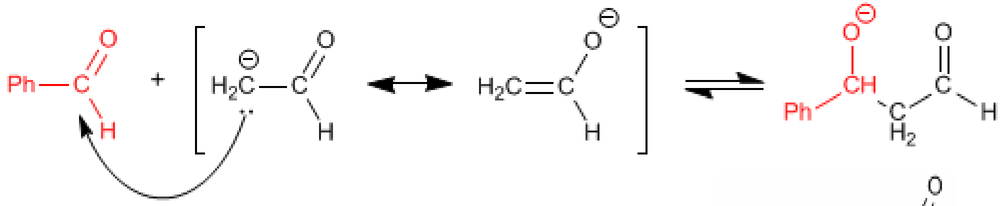
El mecanismo de esta reacción tiene lugar en las siguientes etapas:

Etapa 1. Enolización del etanal

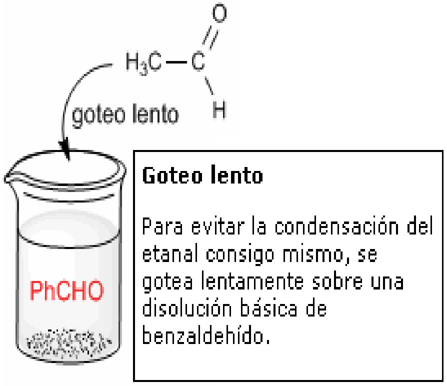


La formación de enolatos sólo puede tener lugar con el etanal, puesto que el benzaldehído carece de hidrógenos ácidos en el carbono alfa.

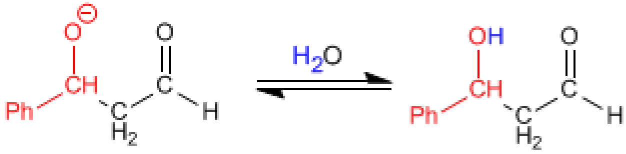
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato al benzaldehído.



En esta etapa puede ocurrir el ataque del enolato de etanal sobre si mismo. Para evitarlo debe trabajarse en exceso de benzaldehído. Un procedimiento experimental muy usado para evitar la condensación del etanal consigo mismo es gotear léntamente el etanal sobre una disolución básica de benzaldehído

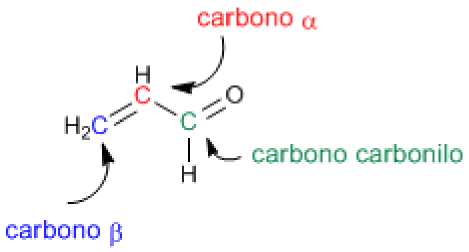


Etapa 3. Protonación



Síntesis de carbonilos alfa,beta-insaturados

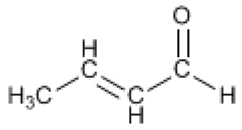
Los carbonilos α,β-insturados son compuestos orgánicos que tienen un doble enlace entre las posiciones α,β de un aldehído o cetona.



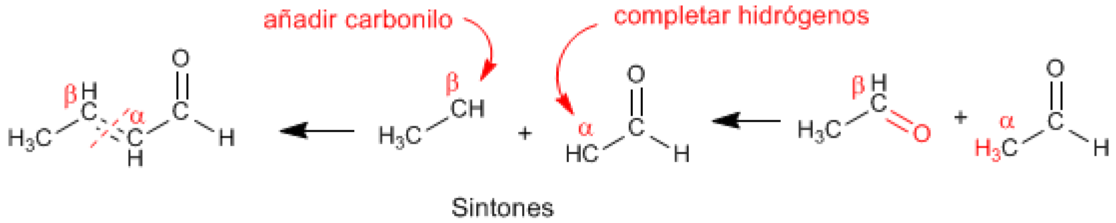
El propenal o acroleina es un carbonilo α,β-insaturado. Sus dos dobles enlaces conjugados le confieren una reactividad especial.

Existen 4 métodos importantes para la preparación de α,β-insaturados: condensación aldólica, halogenación del carbono α seguida de eliminación, oxidación de alcoholes alílicos y Wittig.

Método 1. Preparar mediante la condensación aldólica el siguiente compuesto.

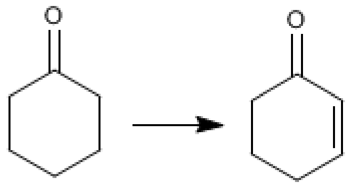


Empleamos la retrosíntesis para preparar el compuesto. Al ser de la familia de los α,β-insaturados se puede obtener mediante la condensación aldólica.

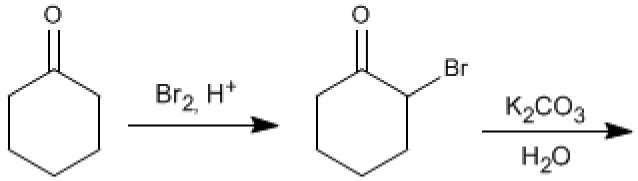


Para obtener los reactivos que forman el α,β-insaturado se rompe por el doble enlace, obteniéndose los sintones (equivalentes sintéticos). Los reactivos se obtienen añadiendo al carbono β un carbonilo y completando los hidrógeno que faltan en el carbono α.

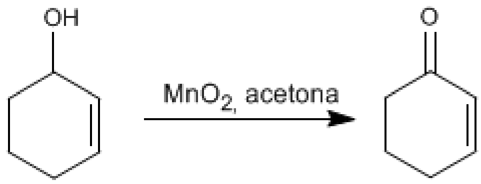
Ejemplo 2. Indicar como se puede realizar las siguiente transformación.



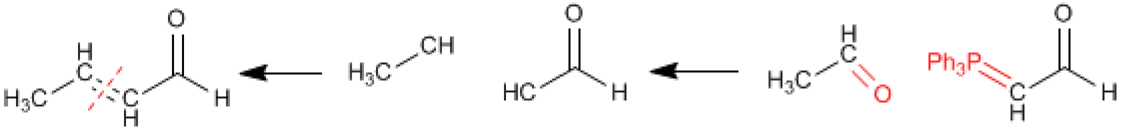
En una primera etapa se halogena la posición a del carbonilo. En la segunda etapa se realiza una eliminación que nos deja el producto final.



Método 3. La oxidación de alcoholes alílicos con dióxido de manganeso en acetona produce α,β-insaturados



Método 4. Reacción de Wittig

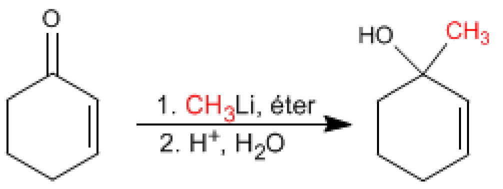


Sintones

Reactividad de carbonilos alfa,beta-insaturados

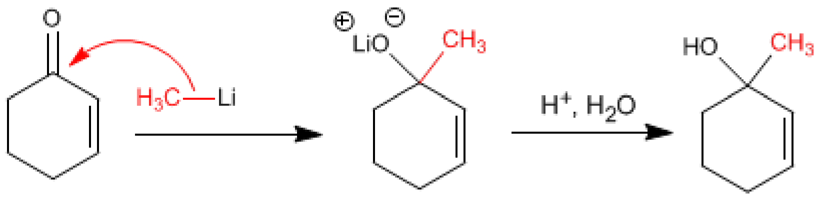
Los α,β-insaturados son compuestos que poseen dos posiciones electrófilas: el carbono carbonilo y el carbono β.

Adiciones 1,2. Los organometálicos de litio atacan al carbono carbonilo dando lugar a adiciones 1,2.



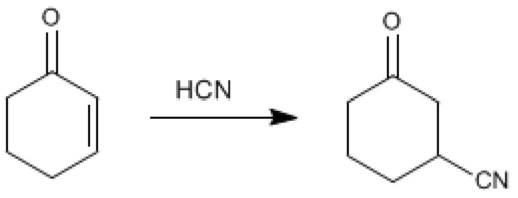
Los organometálicos de litio y magnesio atacan al carbono carbonilo de los α,β-insaturados

Mecanismo de la adición 1,2

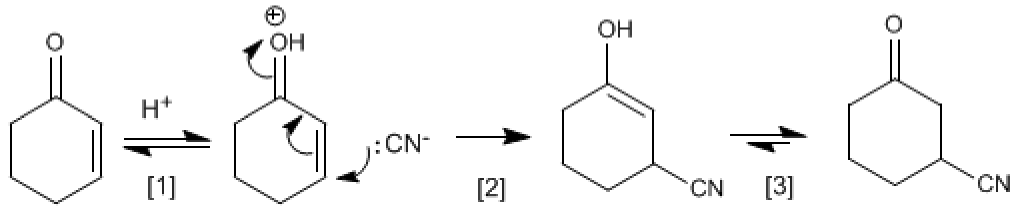


Adiciones 1,4. Los cupratos, cianuro y otros nucleófilos atacan al carbono β de los α,β-insaturados, dando adiciones 1,4.

El ácido cianhídrico da adiciones 1,4 con los α,β-insaturados. El ciano se une al carbono β.

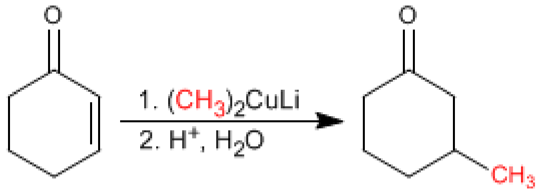


Mecanismo de adición del ácido cianhídrico a la Ciclohex-2-enona

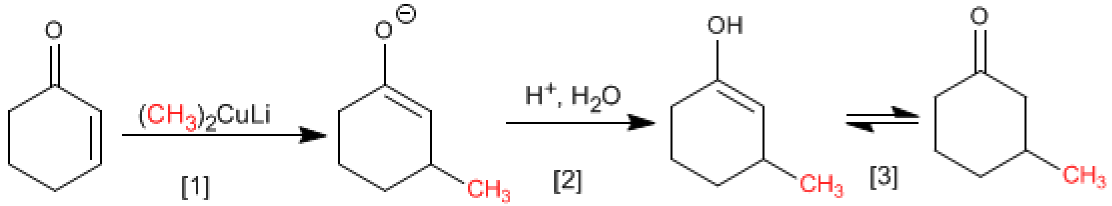


[1] Protonación del carbonilo
[2] Ataque nucleófilo del cianuro al carbono β.
[3] Tautomería ceto-enol.

Los cupratos son organometálicos de cobre que se adicionan al carbono β de los α,β-insaturados.



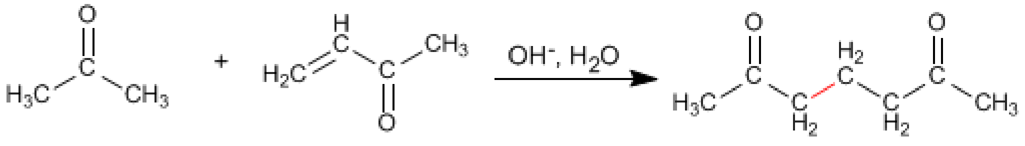
El mecanismo de la reacción comienza con el ataque nucleófilo del cuprato sobre el carbono β, formando un enolato, que se protona en la segunda etapa para dar un enol. El enol tautomeriza a cetona generando el producto final.



[1] Adición nucleófila del cuprato.
[2] Protonación del enolato
[3] Tautomería ceto-enol

Adición de Michael y anelación de Robinson

Los enolatos de aldehídos o cetonas se adicionan a los α,β-insaturados para formar 1,5-dicarbonilos. Esta reacción se denomina adición de Michael.

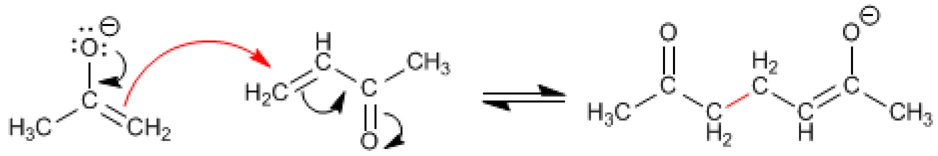


[1] [2] [3]

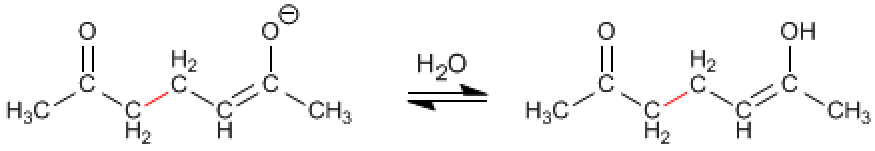
La propanona [1] reacciona con el α,β-insaturado [2] para formar el 1,5-dicarbonilo [3]
Mecanismo de la Adición de Michael:

Etapa 1. Formación del enolato.

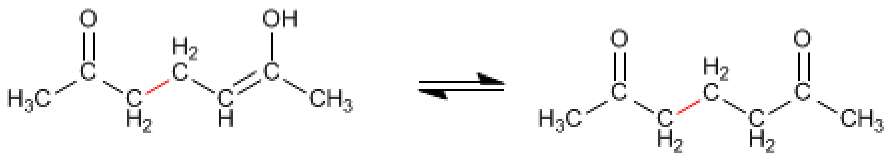
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato al carbono β del α,β-insaturado.



Etapa 3. Equilibrio ácido-base



Etapa 4. Tautomería ceto-enol

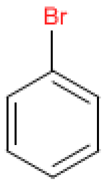


El producto de Michael puede condensar mediante una aldólica intramolecular, formando un α,β-insaturado. El conjunto de la adición de Michael y la aldólica final se conoce como reacción de Robinson

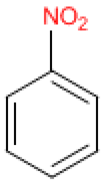
TEORÍA DEL BENCENO

Nomenclatura del Benceno

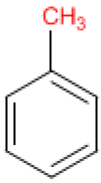
Los bencenos monosustituidos se nombran terminando el nombre del sustituyente en benceno.



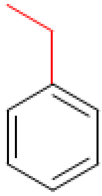
Bromobenceno



Nitrobenceno

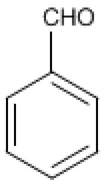


Metilbenceno

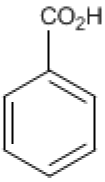


Etilbenceno

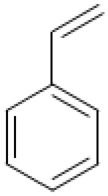
Algunos derivados monosustituidos del benceno tienen nombres comunes ampliamente aceptados.



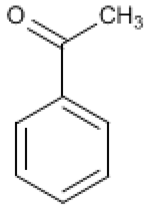
Benzaldehído



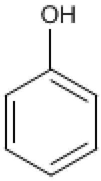
Ácido benzoico



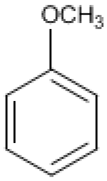
Estireno



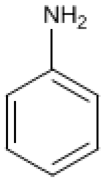
Acetofenona



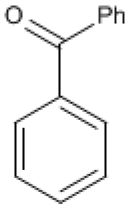
Fenol



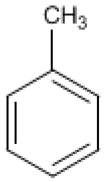
Anisol



Anilina

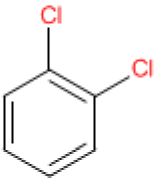


Benzofenona



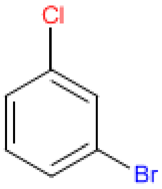
Tolueno

En bencenos disustituidos se emplean los prefijos *orto* (benceno 1,2-disustituido), *meta* (benceno 1,3-disustituido) y *para* (benceno 1,4-disustituido) para indicar la posición de los sustituyentes en el anillo.



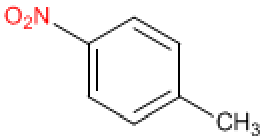
o-Diclorobenceno

(1,2-Diclorobenceno)



m-Bromoclorobenceno

(1-Bromo-3-clorobenceno)

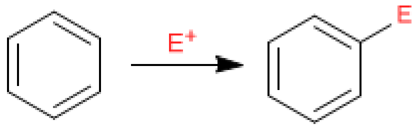


p-Nitrotolueno

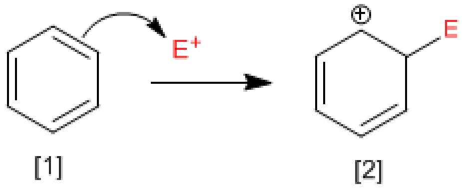
(4-Nitrotolueno)

Sustitución Electrófila Aromática

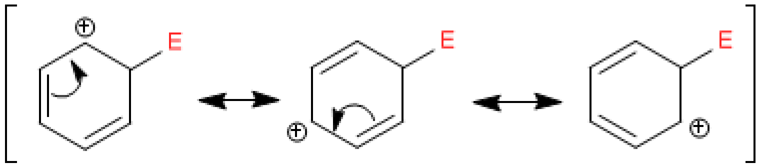
El benceno actúa como nucleófilo, atacando a un número importante y variado de electrófilos.



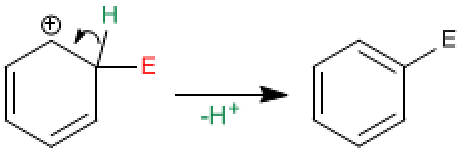
Etapa 1. En la primera etapa de la reacción el electrófilo acepta un par de electrones porcedentes de la nube π del benceno, formándose un carbocatión estabilizado por resonancia.



El catión ciclohexadienilo [2] deslocaliza la carga positiva según las siguientes estructuras:

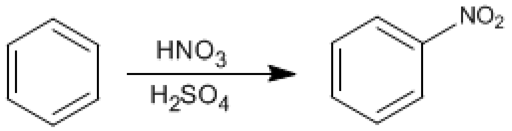


Etapa 2. En la segunda etapa el benceno recupera su aromaticidad por perdida de un protón. Es una etapa rápida conocida como rearomatización del anillo.

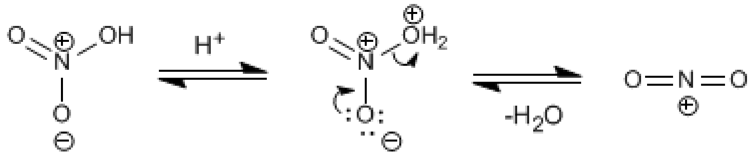


Nitración del Benceno

El benceno reacciona con la mezcla nitrico-sulfurico adicionando grupos nitro.

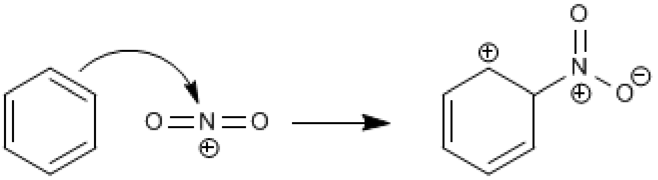


El electrófilo de esta reacción es el catión nitronio. NO_2^+. Las concentraciones de este catión en el ácido nitrico son muy bajas para nitrar el benceno, por ello es necesario añadir ácido sulfúrico.

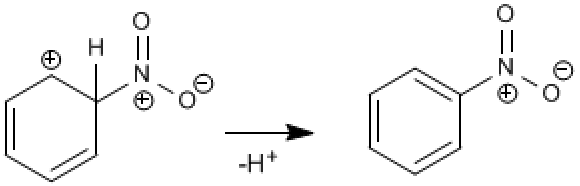


Mecanismo para la nitración del benceno:

Etapa 1. Ataque del benceno al catión nitronio

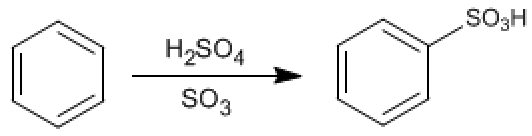


Etapa 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón



Sulfonación del Benceno

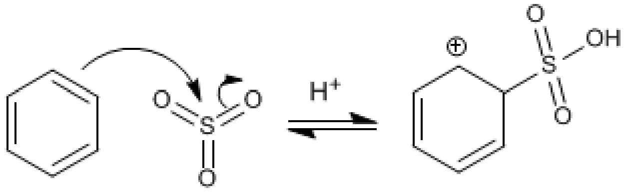
La reaccion del benceno [1] con una disolución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico produce ácidos bencenosulfónicos [2].



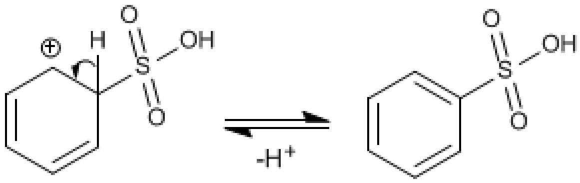
[1] [2]

El mecanismo de la sulfonación tiene lugar con las siguientes etapas:

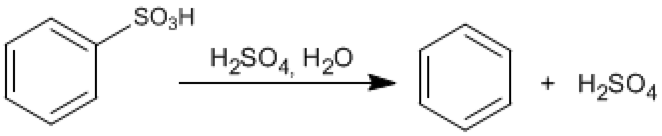
Etapa 1. Ataque del benceno al trióxido de azufre



Etapa 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón.

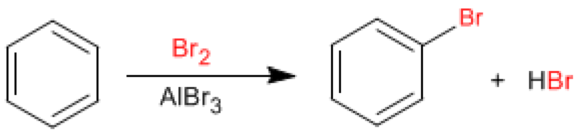


El mecanismo de la sulfonación es reversible, lo cual permite eliminar el grupo $-SO_3H$ por tratamiento con sulfúrico acuoso. Esta propiedad es utilizada para proteger posiciones del benceno, ocupándolas con el grupo $-SO_3H$.



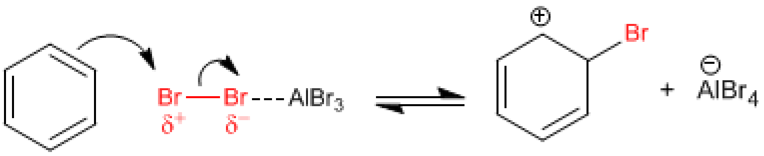
Halogenación del Benceno

El benceno reacciona con halógenos en presencia de ácidos de Lewis para formar derivados halogenados.

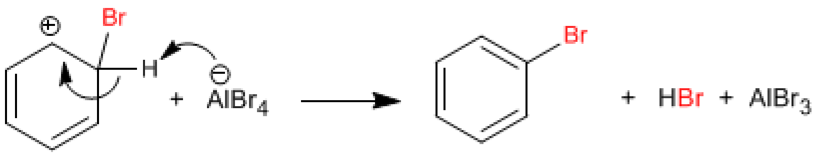


El mecanismo de la halogenación tiene lugar con las siguientes etapas:

Etapa 1. La molécula de bromo se polariza al interaccionar con el ácido de Lewis. El benceno ataca al bromo polarizado positivamente para formar el catión ciclohexadienilo.



Etapa 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón.

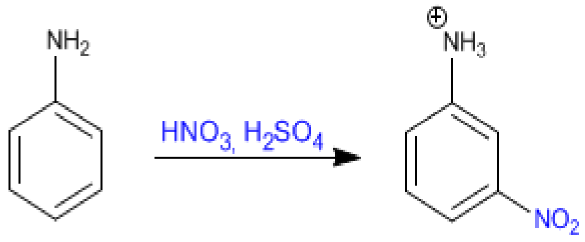


La cloración se puede llevar a cabo de forma similar a la bromación. La reacción con flúor y yodo se realiza muy poco frecuentemente. En el caso del flúor la reacción es dificil de controlar por su elevada reactividad. Por el contrario, el yodo reacciona lentamente y tiene un equilibrio desfavorable.

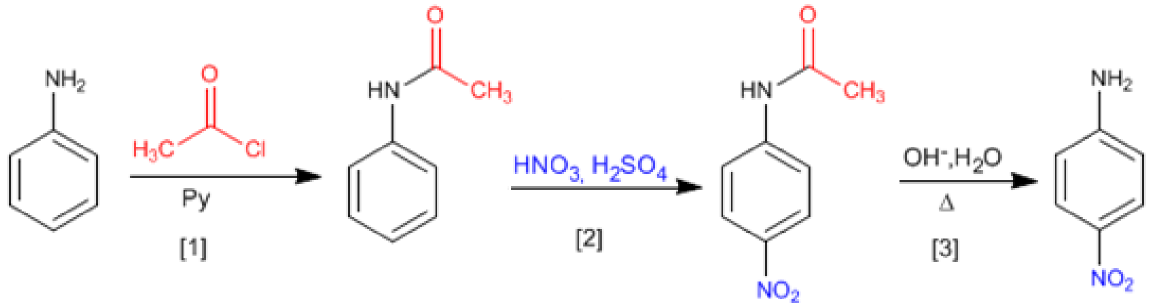
Benceno - Protección y desprotección del grupo amino

El grupo amino es un activante fuerte, que orienta a orto/para. Sin embargo, en medios ácidos se protona transformándose en un desactivante fuerte (sal de amonio) que orienta a posición meta. Se puede evitar la protonación del amino protegiéndolo con cloruro de etanoilo en piridina.

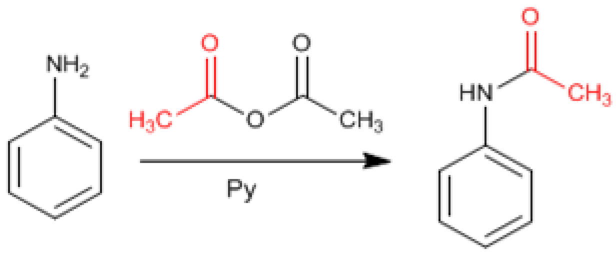
Nitración de la anilina sin protección del amino

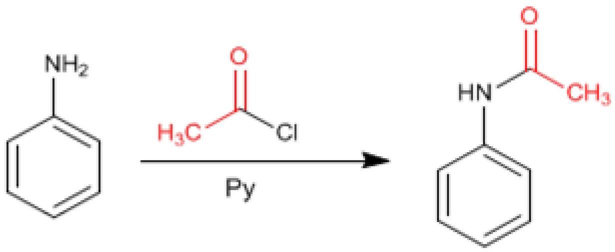


Nitración de la anilina con protección del grupo amino, empleando cloruro de etanoílo



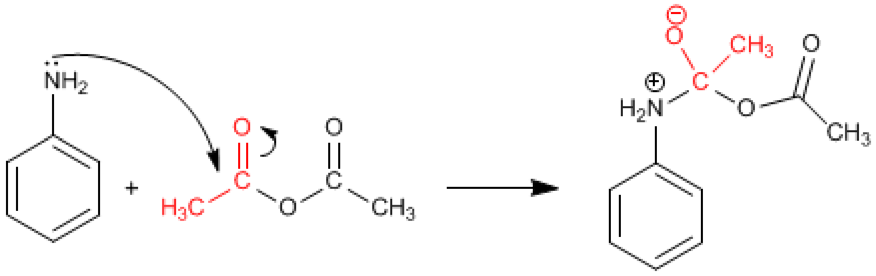
La protección del amino puede realizarse con anhídrido etanoico en piridina, o con cloruro de etanoílo en piridina



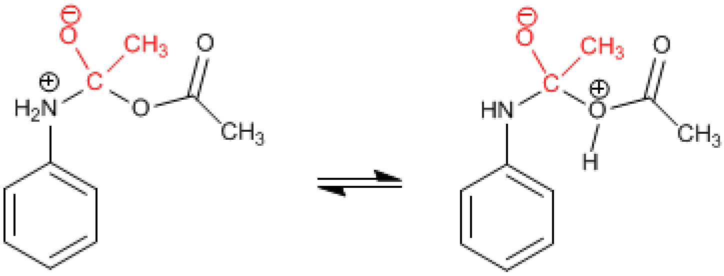


El producto final es una amida, mucho menos básica que la amina de partida y con menos tendencia a protonarse. El mecanismo de la reacción es el siguiente:

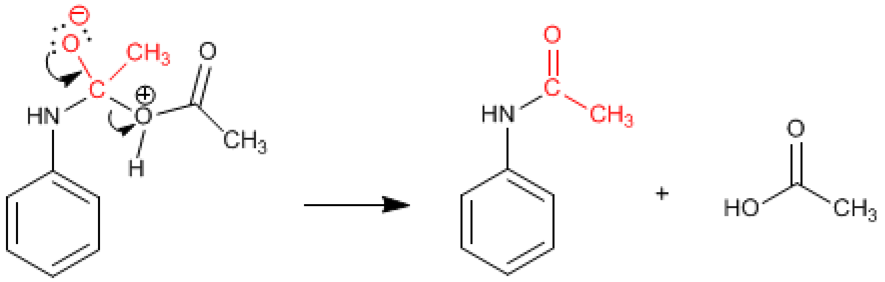
Etapa 1. Adición



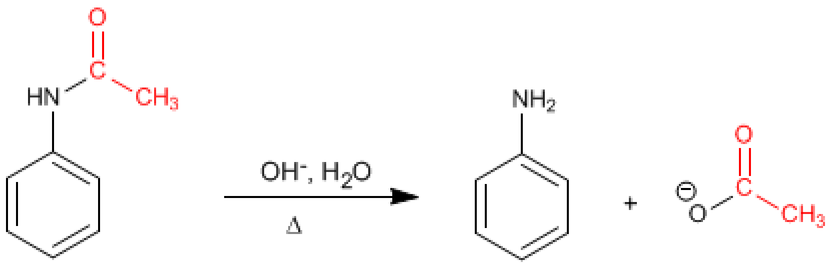
Etapa 2. Equilibrio ácido-base



Etapa 3. Eliminación

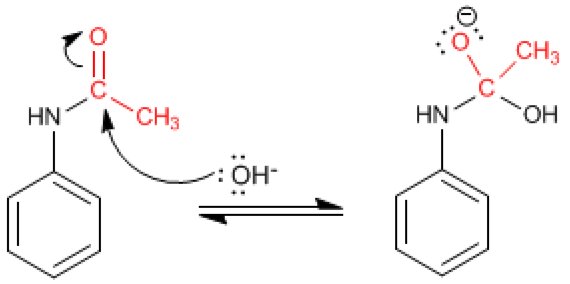


La amida formada se desprotege por hidrólisis ácida o básica, dejando libre la anilina.

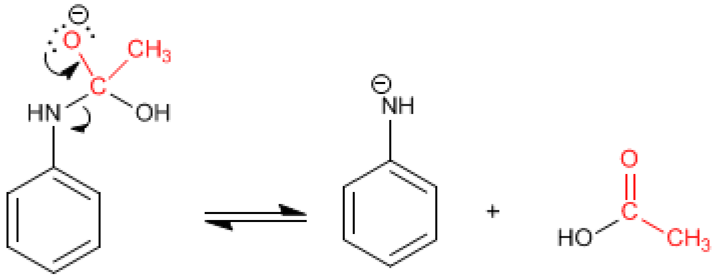


Mecanismo de desprotección en medio básico.

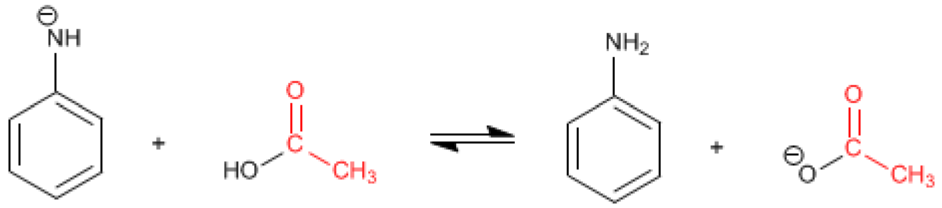
Etapa 1. Adición del grupo hidroxilo a la amida



Etapa 2. Eliminación

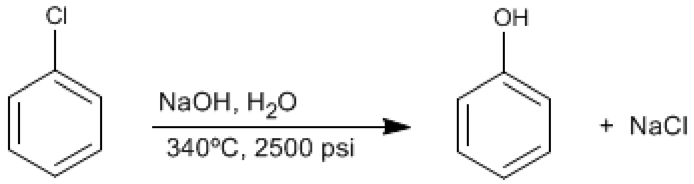


Etapa 3. Equilibrio ácido-base



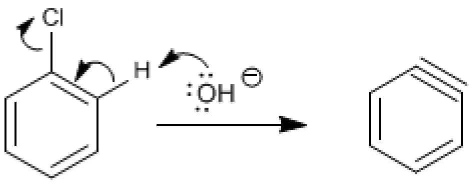
Sustitución nucleófila aromática: Bencino

Los bencenos halogenados reaccionan con sosa diluida en condiciones de alta presión y temperatura, para formar fenoles. Esta reacción no requiere grupos desactivantes en posición orto/para y sigue un mecanismo diferente al de la sustitución nucleófila aromática por adición-eliminación.



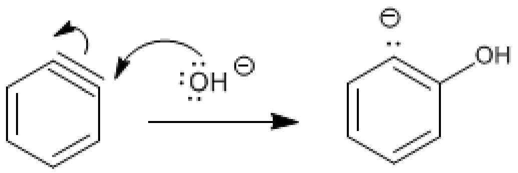
Esta reacción fue descubierta en 1928 por los químicos de la compañía Dow Chemical. El mecanismo consiste en la eliminación de HCl con formación de un intermedio inestable llamado bencino, el cual es atacado por los iones hidróxido del medio, para formar fenol.

Etapa 1. Eliminación de HCl

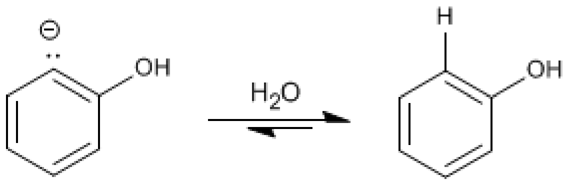


Bencino

Etapa 2. Adición del ion hidróxido al bencino



Etapa 3. Protonación

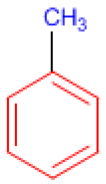


El mecanismo de esta reacción recibe el nombre de sustitución nucleófila aromática por eliminación-adición.
Cuando en el benceno existen sustituyentes produce mezclas, debido al ataque del nucleófilo sobre los dos carbonos del triple enlace.

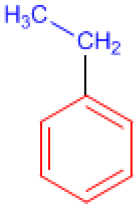
PROBLEMAS NOMENCLATURA - BENCENO

Nomenclatura de Benceno - Reglas IUPAC

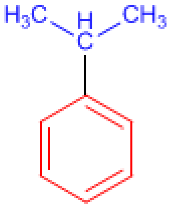
Regla 1. En bencenos monosustituidos, se nombra primero el radical y se termina en la palabra benceno.



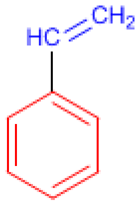
Metilbenceno



Etilbenceno

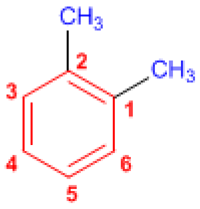


Isopropilbenceno



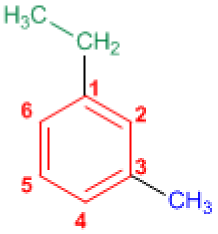
Vinilbenceno

Regla 2. En bencenos disustituidos se indica la posición de los radicales mediante los prefijos *orto*- (*o*-), *meta* (*m*-) y *para* (*p*-). También pueden emplearse los localizadores 1,2-, 1,3- y 1,4-.



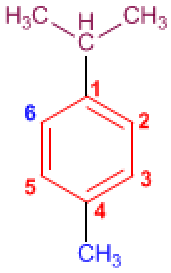
o-Dimetilbenceno

(1,2-Dimetilbenceno)



m-Etilmetilbenceno

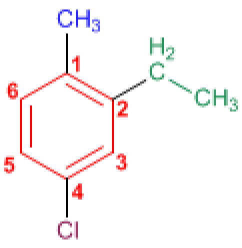
(1-Etil-3-metilbenceno)



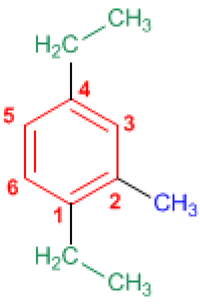
p-Isopropilmetilbenceno

(1-Isopropil-4-metilbenceno)

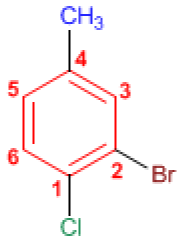
Regla 3. En bencenos con más de dos sustituyentes, se numera el anillo de modo que los sustituyentes tomen los menores localizadores. Si varias numeraciones dan los mismos localizadores se da preferencia al orden alfabético.



4-Cloro-2-etil-1-metilbenceno

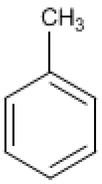


1,4-Dietil-2-metilbenceno

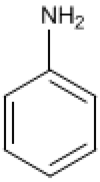


2-Bromo-1-cloro-4-metilbenceno

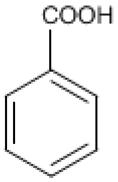
Regla 4. Existen numerosos derivados del benceno con nombres comunes que conviene saber:



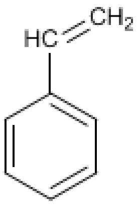
Tolueno



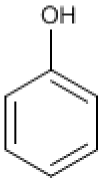
Anilina



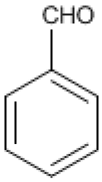
Ac. Benzoico



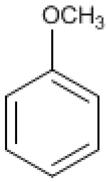
Estireno



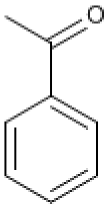
Fenol



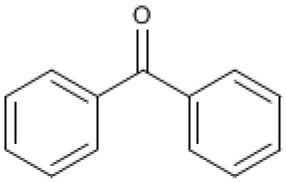
Benzaldehído



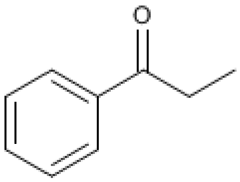
Anisol



Acetofenona



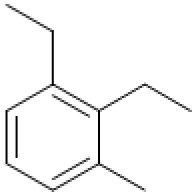
Benzofenona

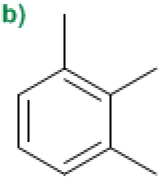


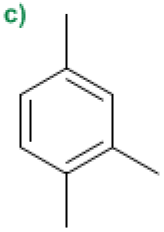
Propiofenona

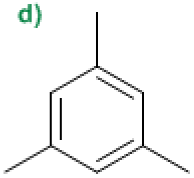
Nomenclatura de Benceno - Problema 0.1

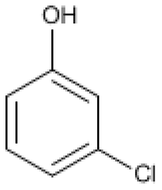
Nombra los siguientes derivados del benceno:

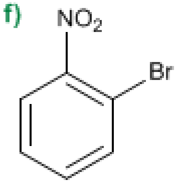
a)


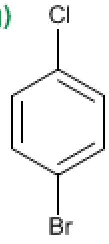
b)


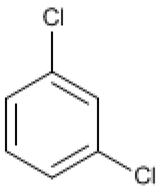
c)


d)


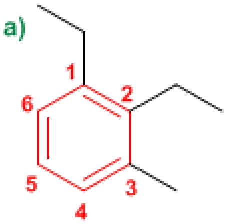
e)


f)


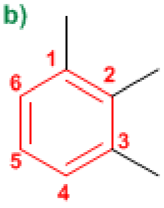
g)


h)


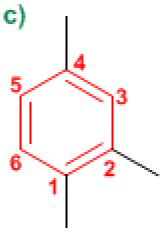
Solución

a)


1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: los sustituyentes deben tomar los menores localizadores, y además, se asignan los localizadores menores a los grupos que van antes en el orden alfabético (etilo antes que metilo)
3. Sustituyentes: etilos en 1,2 y metilo en 3.
4. Nombre: 1,2-Dietil-3-metilbenceno

b)


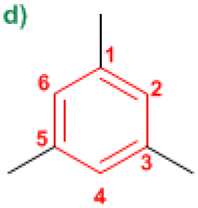
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: los sustituyentes deben tomar los menores localizadores.
3. Sustituyentes: metilos en posición 1,2,3.
4. Nombre: 1,2,3-Trimetilbenceno

c)


1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: los sustituyentes deben tomar los menores localizadores.
3. Sustituyentes: metilos en posición 1,2,4.
4. Nombre: 1,2,4-Trimetilbenceno

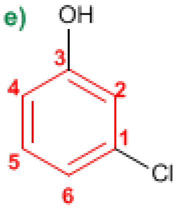
El anillo se numera para que los sustituyentes tomen los localizadores más bajos. En caso de empate se tiene en cuenta el orden alfabético

d)



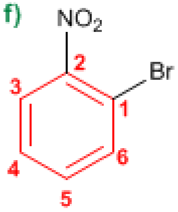
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: se parte de un metilo y se numera en cualquier dirección.
3. Sustituyentes: metilos en 1,3,5.
4. Nombre: 1,3,5-Trimetilbenceno

e)



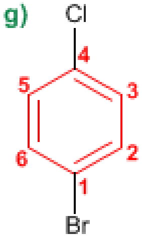
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: la numeración comienza en el cloro (va antes alfabéticamente) y prosigue por el camino más corto hacia el hidroxilo.
3. Sustituyentes: cloro en posición 1 e hidroxi en posición 3 (posición meta)
4. Nombre: 1-Cloro-3-hidroxibenceno (*m*-Clorohidroxibenceno)

f)



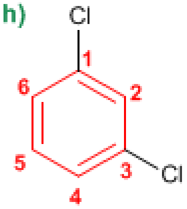
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: la numeración comienza en el bromo (preferencia alfabética)
3. Sustituyentes: bromo en posición 1 y nitro en posición 3 (posición orto)
4. Nombre: 1-Bromo-3-nitrobenceno (*o*-Bromonitrobenceno)

g)



1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: comienza en el bromo (preferencia alfabética sobre el cloro)
3. Sustituyentes: bromo en 1 y cloro en 4 (posición para)
4. Nombre:1-Bromo-4-clorobenceno (*p*-Bromoclorobenceno)

h)



1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: localizadores más bajos posibles a los cloros.
3. Sustituyentes: cloros en posición 1,3.
4. Nombre: 1,3-Diclorobenceno (*m*-Diclorobenceno)

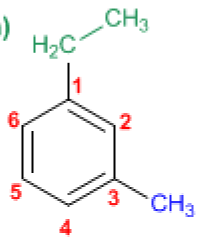
Nomenclatura de Benceno - Problema 0.2

Formular los siguientes derivados del benceno:

a) 1-Etil-3-metilbenceno
b) p-Dimetilbenceno
c) 1-Butil-3-etilbenceno
d) o-Cloronitrobenceno
e) m-Bromoclorobenceno
f) p-Diisopropilbenceno
g) 1-tert-Butil-4-metilbenceno
h) o-Alilvinilbenceno
i) m-Etilpropilbenceno
j) 2-Etil-1,4-dimetilbenceno
k) 4,5-Difenil-1-octeno
l) 2-Fenil-4-metilhexeno
m) 1-(metiletil)-4-(2-metilpropil)benceno
n) 6-Fenil-3-metilhexa-1,4-dieno
o) cis-1-Fenil-1-buteno
p) trans-2-Fenil-2-buteno
q) 7-Etil-4,5-difenildec-5-en-1-ino
r) m-Diciclohexilbenceno
s) p-Ciclobutilciclobutilbenceno
t) 3-(1,1-Difeniletil)-3-metilhex-1-en-5-ino.

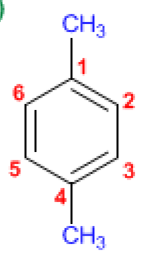
Solución

a)



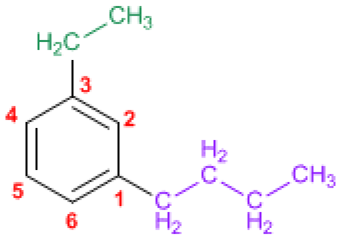
1-Etil-3-metilbenceno

b)



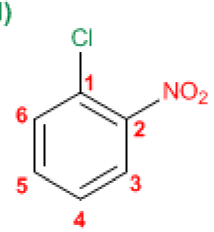
p-Dimetilbenceno

c)



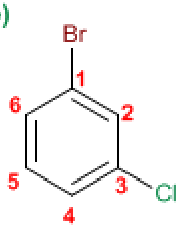
1-Butil-3-etilbenceno

d)



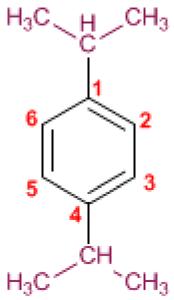
o-Cloronitrobenceno

e)



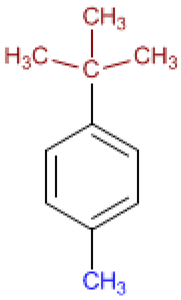
m-Bromoclorobenceno

f)



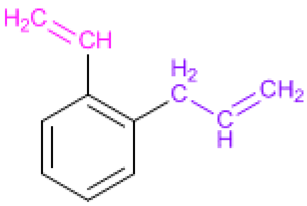
p-Diisopropilbenceno

g)



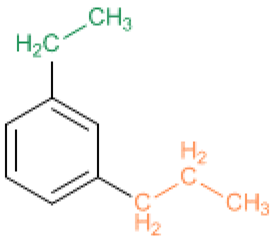
1-*tert*-Butil-4-metilbenceno

h)



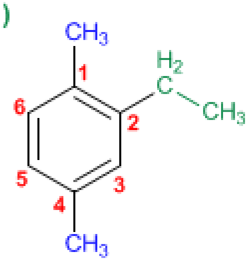
o-Alilvinilbenceno

i)



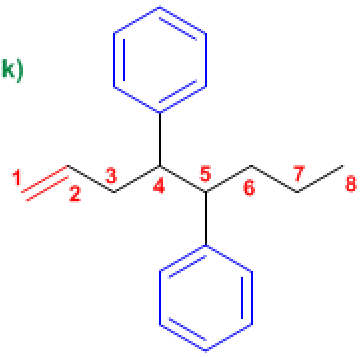
m-Etilpropilbenceno

j)



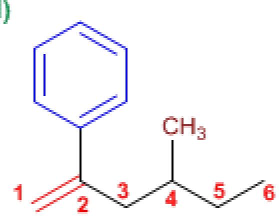
2-Etil-1,4-dimetilbenceno

k)



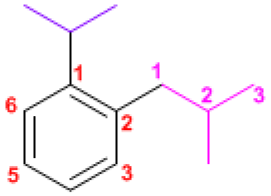
4,5-Difeniloct-1-eno

l)



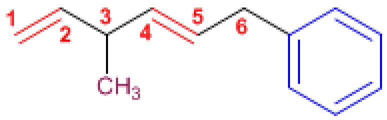
2-Fenil-4-metilhex-1-eno

m)



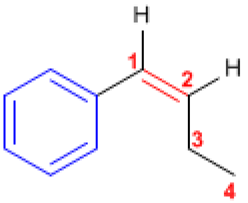
1-(metiletil)-2-(2-metilpropil)benceno

n)



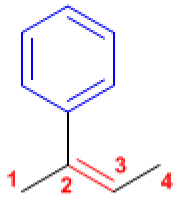
6-Fenil-3-metilhexa-1,4-dieno

o)



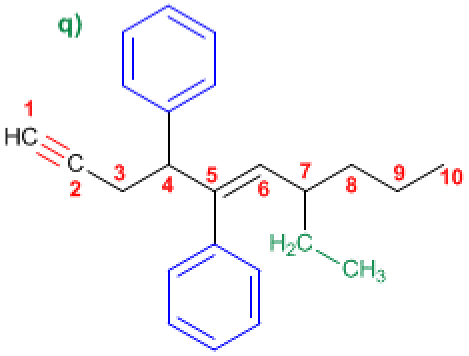
cis-1-Fenil-1-buteno

p)



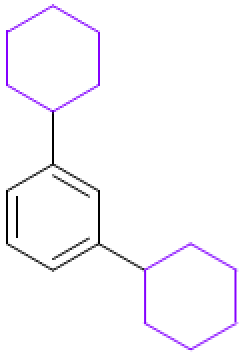
trans-2-Fenil-2-buteno

q)



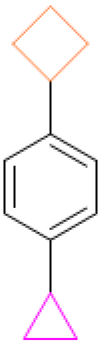
7-Etil-4,5-difenildec-5-en-1-ino

r)



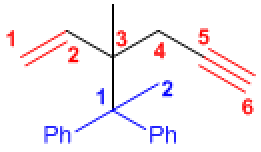
m-Diciclohexilbenceno

s)



p-Ciclobutilciclopropilbenceno

t)



3-(1,1-Difeniletil)-3-metilhex-1-en-5-ino.

Agradecimientos:

- http://www.quimicaorganica.org

- http://www.taringa.net/perfil/jose07070012

5ª edición

Química Orgánica

PEARSON
Prentice Hall

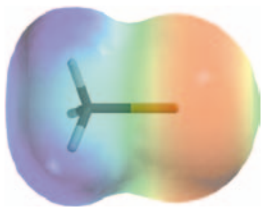
L. C. Wade, Jr.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Prefacio xxii
Sobre el autor xxxvii

Capítulo 1
Introducción y revisión 1

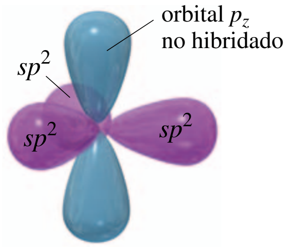
1.1 Los orígenes de la química orgánica 1
1.2 Principios de la estructura atómica 3
1.3 La formación del enlace: la regla del octeto 6
1.4 Estructuras de Lewis 7
1.5 Enlace múltiple 8
Resumen: Modelos de enlace más frecuentes (sin carga) 9
1.6 La electronegatividad y la polaridad de enlace 9
1.7 Cargas formales 11
1.8 Estructuras iónicas 12
Resumen: Modelos de enlace más frecuentes en los compuestos e iones orgánicos 13
1.9 Resonancia 13
1.10 Fórmulas estructurales 17
1.11 Fórmulas moleculares y fórmulas empíricas 20
1.12 Ácidos y bases de Arrhenius 21
1.13 Ácidos y bases de Brönsted-Lowry 22
1.14 Ácidos y bases de Lewis 29
Glosario del Capítulo 1 32
Problemas 34



mapa del potencial electrostático del clorometano

Capítulo 2
Estructura y propiedades de las moléculas orgánicas 38

2.1 Propiedades ondulatorias de los electrones en los orbitales 38
2.2 Orbitales moleculares 40
2.3 Enlaces pi 43
2.4 Hibridación y geometría molecular 44
2.5 Representación de moléculas tridimensionales 47
2.6 Reglas generales de la hibridación y de la geometría 48
2.7 Rotación de enlaces 53
2.8 Isomería 54
2.9 Polaridad de enlaces y moléculas 57
2.10 Atracciones y repulsiones intermoleculares 60
2.11 Efecto de la polaridad en la solubilidad 64
2.12 Hidrocarburos 67
2.13 Compuestos orgánicos oxigenados 70
2.14 Compuestos orgánicos nitrogenados 72
Glosario del Capítulo 2 74
Problemas 76



átomo de carbono con hibridación sp^2 (vista lateral)

Capítulo 3
Estructura y estereoquímica de los alcanos 80

3.1 Clasificación de los hidrocarburos (revisión) 80
3.2 Fórmulas moleculares de los alcanos 81
3.3 Nomenclatura de los alcanos 82
Resumen: Reglas para la nomenclatura de los alcanos 87
3.4 Propiedades físicas de los alcanos 88
3.5 Aplicaciones y fuentes de los alcanos 90
3.6 Reacciones de los alcanos 92
3.7 Estructura y conformaciones de los alcanos 93
3.8 Conformaciones del butano 97
3.9 Conformaciones de los alcanos de cadena larga 99
3.10 Cicloalcanos 100
3.11 Isomería *cis-trans* en cicloalcanos 102
3.12 Estabilidad de los cicloalcanos: tensión de anillo 102
3.13 Conformaciones del ciclohexano 106
Estrategias para resolver problemas: Representación de las conformaciones de silla 109
3.14 Conformaciones de ciclohexanos monosustituidos 110
3.15 Conformaciones de ciclohexanos disustituidos 113
Estrategias para resolver problemas: Reconocimiento de isómeros *cis* y *trans* 115
3.16 Moléculas bicíclicas 117
Glosario del Capítulo 3 118
Problemas 122

Capítulo 4
El estudio de las reacciones químicas 124

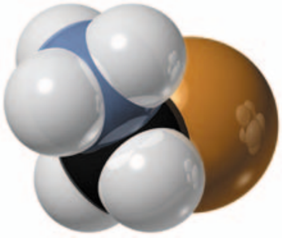
4.1 Introducción 124
4.2 Cloración del metano 124
4.3 Reacción radicalaria en cadena 125
MECANISMO CLAVE: Halogenación radicalaria 127
4.4 Constantes de equilibrio y energía libre 129
4.5 Entalpía y entropía 131
4.6 Energías de disociación de enlace 133
4.7 Variación de entalpía en la reacción de cloración 135
4.8 Cinética y ecuación de velocidad 136
4.9 Energía de activación e influencia de la temperatura en la velocidad de reacción 138
4.10 Estados de transición 140
4.11 Velocidades en reacciones de varias etapas 141
4.12 Influencia de la temperatura en la reacción de halogenación 142
4.13 Halogenación de alcanos superiores 143
4.14 El postulado de Hammond 149
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de un mecanismo de reacción 151
4.15 Inhibidores radicalarios 153
4.16 Intermedios reactivos 154
Resumen: Intermedios reactivos 160
Glosario del Capítulo 4 160
Problemas 163

Capítulo 5
Estereoquímica 167

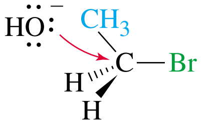
5.1 Introducción 167
5.2 Quiralidad 168
5.3 Nomenclatura (*R*) y (*S*) de átomos de carbono asimétricos 174
5.4 Actividad óptica 178
5.5 Discriminación biológica de los enantiómeros 183
5.6 Mezclas racémicas 184
5.7 Exceso enantiomérico y pureza óptica 186
5.8 Quiralidad de sistemas conformacionalmente móviles 187
5.9 Compuestos quirales sin átomos asimétricos 189
5.10 Proyecciones de Fischer 191
Resumen: Las proyecciones de Fischer y su uso 195
5.11 Diastereómeros o diastereoisómeros 195
Resumen: Tipos de isómeros 197
5.12 Estereoquímica de las moléculas con dos o más carbonos asimétricos 198
5.13 Compuestos *meso* 199
5.14 Configuración absoluta y relativa 201
5.15 Propiedades físicas de los diastereómeros 202
5.16 Resolución de enantiómeros 204
Glosario del Capítulo 5 207
Problemas 209

Capítulo 6
Haluros de alquilo: sustitución nucleofílica y eliminación 212

6.1 Introducción 212
6.2 Nomenclatura de haluros de alquilo 213
6.3 Aplicaciones y usos de los haluros de alquilo 215
6.4 Estructura de los haluros de alquilo 217
6.5 Propiedades físicas de los haluros de alquilo 218
6.6 Preparación de los haluros de alquilo 220
Resumen: Métodos de preparación de los haluros de alquilo 222
6.7 Reacciones de los haluros de alquilo: sustitución y eliminación 224
6.8 Sustitución nucleofílica bimolecular: la reacción S_N2 225
MECANISMO CLAVE: La reacción S_N2 225
6.9 Generalidades sobre la reacción S_N2 227
Resumen: Reacciones S_N2 de haluros de alquilo 227
6.10 Factores que condicionan las reacciones S_N2: fuerza de los nucleófilos 228
Resumen: Tendencias en la nucleofilia 230
6.11 Reactividad del sustrato en las reacciones S_N2 233
6.12 Estereoquímica de la reacción S_N2 236
6.13 Sustitución nucleofílica unimolecular: la reacción SN1 238
MECANISMO CLAVE: La reacción S_N1 239
6.14 Estereoquímica de la reacción S_N1 242
6.15 Reordenamientos en las reacciones S_N1 243
6.16 Comparación de las reacciones S_N1 y S_N2 246
Resumen: Sustituciones nucleofílicas 247



bromuro de etilo (1°)
el ataque es fácil



6.17 Eliminación unimolecular: la reacción E1 248
MECANISMO CLAVE: La reacción E1 248
Resumen: Reacciones mediadas por carbocationes 251
6.18 Eliminación bimolecular: la reacción E2 252
MECANISMO CLAVE: La reacción E2 252
6.19 Orientación en las reacciones de eliminación: la regla de Saytzeff 253
6.20 Estereoquímica de la reacción E2 255
6.21 Comparación de los mecanismos de eliminación E1 y E2 257
Resumen: Reacciones de eliminación 258
Estrategias para resolver problemas: Predicción de los productos resultantes de las sustituciones y eliminaciones 259
Resumen: Reacciones de los haluros de alquilo 261
Glosario del Capítulo 6 264
Problemas 267

Capítulo 7
Estructura y síntesis de alquenos 272

7.1 Introducción 272
7.2 Descripción de los orbitales del doble enlace en los alquenos 272
7.3 Elementos de insaturación 274
7.4 Nomenclatura de los alquenos 276
7.5 Nomenclatura de los isómeros *cis-trans* 278
Resumen: Reglas para nombrar los alquenos 280
7.6 Importancia comercial de los alquenos 281
7.7 Estabilidad de los alquenos 283
7.8 Propiedades físicas de los alquenos 289
7.9 Síntesis de alquenos mediante eliminación de haluros de alquilo 291
7.10 Síntesis de alquenos mediante deshidratación de alcoholes 300
MECANISMO CLAVE: Deshidratación de un alcohol catalizada por ácidos 300
7.11 Métodos industriales de síntesis de alquenos a alta temperatura 301
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 303
Resumen: Métodos de síntesis de alquenos 306
Glosario del Capítulo 7 308
Problemas 310

Capítulo 8
Reacción de alquenos 314

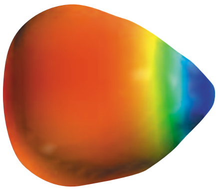
8.1 Reactividad del doble enlace carbono-carbono 314
8.2 Adición electrofílica a alquenos 315
MECANISMO CLAVE: Adición electrofílica a alquenos 315
8.3 Adición de haluros de hidrógeno a alquenos 317
8.4 Adición de agua: hidratación de alquenos 322
8.5 Hidratación mediante oximercuriación-desmercuriación 324
8.6 Alcoximercuriación-desmercuriación 326
8.7 Hidroboración de alquenos 328
8.8 Hidrogenación catalítica de alquenos 333
8.9 Adición de carbenos a alquenos 336
8.10 Adición de halógenos a alquenos 338
8.11 Formación de halohidrinas 341
8.12 Epoxidación de alquenos 344
8.13 Apertura de epóxidos catalizada por ácidos 345
8.14 Hidroxilación de alquenos en *sin* 347
8.15 Ruptura oxidativa de alquenos 349

8.16 Polimerización de alquenos 352
Estrategias para resolver problemas: Síntesis orgánica 357
Resumen: Reacciones de alquenos 359
Glosario del Capítulo 8 363
Problemas 365

Capítulo 9
Alquinos 370

9.1 Introducción 370
9.2 Nomenclatura de alquinos 371
9.3 Propiedades físicas de los alquinos 372
9.4 Importancia comercial de los alquinos 372
9.5 Estructura electrónica de los alquinos 374
9.6 Acidez de los alquinos 375
9.7 Síntesis de alquinos a partir de acetiluros 378
9.8 Síntesis de alquinos mediante reacciones de eliminación 382
Resumen: Síntesis de alquinos 384
9.9 Reacciones de adición a alquinos 385
9.10 Reacciones de oxidación de alquinos 394
Estrategias para resolver problemas: Síntesis en varias etapas 396
Resumen: Reacciones de alquinos 397
Glosario del Capítulo 9 400
Problemas 401

Capítulo 10
Estructura y síntesis de alcoholes 405



mapa de potencial electrostático del metillitio

10.1 Introducción 405
10.2 Estructura y clasificación de los alcoholes 405
10.3 Nomenclatura de los alcoholes y fenoles 407
10.4 Propiedades físicas de los alcoholes 411
10.5 Importancia comercial de los alcoholes 413
10.6 Acidez de los alcoholes y fenoles 415
10.7 Síntesis de alcoholes: introducción y revisión 418
Resumen: Síntesis previas de alcoholes 418
10.8 Reactivos organometálicos utilizados para la síntesis de alcoholes 420
10.9 Adición de reactivos organometálicos a compuestos carbonílicos 422
MECANISMO CLAVE: Reacciones de Grignard 423
Resumen: Reacciones de Grignard 429
10.10 Reacciones secundarias de compuestos organometálicos: reducción de haluros de alquilo 430
10.11 Reducción del grupo carbonilo: síntesis de alcoholes primarios y secundarios 432
Resumen: Reacciones de $LiAlH_4$ y $NaBH_4$ 434
Resumen: Síntesis de alcoholes 435
10.12 Tioles (mercaptanos) 437
Glosario del Capítulo 10 440
Problemas 441

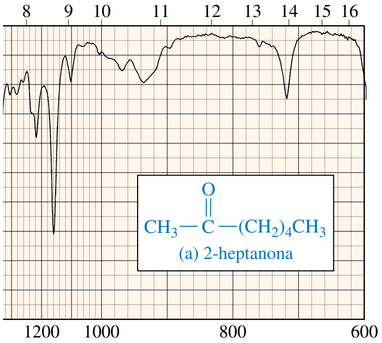
Capítulo 11
Reacciones de alcoholes 445

11.1 Estados de oxidación de los alcoholes y de los grupos funcionales relacionados 445
11.2 Oxidación de alcoholes 447
11.3 Métodos adicionales de oxidación de alcoholes 450

11.4 Oxidación biológica de alcoholes 452
11.5 Los alcoholes como nucleófilos y electrófilos: formación de tosilatos 454
Resumen: Reacciones S_N2 de tosilatos 456
11.6 Reducción de alcoholes 457
11.7 Reacciones de alcoholes con haluros de hidrógeno 457
11.8 Reacciones de alcoholes con haluros de fósforo 461
11.9 Reacciones de alcoholes con cloruro de tionilo 463
11.10 Reacciones de deshidratación de alcoholes 464
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 468
11.11 Reacciones características de los dioles 472
11.12 Esterificación de alcoholes 474
11.13 Ésteres de ácidos inorgánicos 475
11.14 Reacciones de los alcóxidos 477
MECANISMO CLAVE: Síntesis de Williamson de éteres 478
Estrategias para resolver problemas: Síntesis en varias etapas 479
Resumen: Reacciones de alcoholes 482
Glosario del Capítulo 11 485
Problemas 486

Capítulo 12
Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas 490

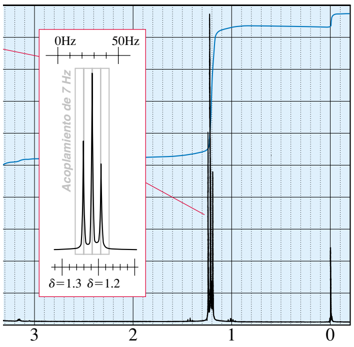
12.1 Introducción 490
12.2 El espectro electromagnético 491
12.3 La región del infrarrojo 492
12.4 Vibraciones moleculares 493
12.5 Vibraciones activas e inactivas en el IR 495
12.6 Registro del espectro infrarrojo 496
12.7 Espectroscopía infrarroja de los hidrocarburos 499
12.8 Absorciones características de los alcoholes y las aminas 504
12.9 Absorciones características de los compuestos carbonílicos 505
12.10 Absorciones características de los enlaces C—N 511
12.11 Breve resumen de las frecuencias de tensión en el IR 513
12.12 Análisis e interpretación de los espectros de IR (problemas resueltos) 514
12.13 Introducción a la espectrometría de masas 519
12.14 Determinación de la fórmula molecular mediante espectrometría de masas 522
12.15 Modelos de fragmentación en la espectrometría de masas 526
Resumen: Modelos comunes de fragmentación de masas 530
Glosario del Capítulo 12 531
Problemas 533



Capítulo 13
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear 539

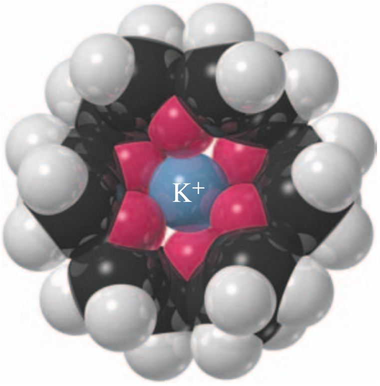
13.1 Introducción 539
13.2 Teoría de la resonancia magnética nuclear 539
13.3 Apantallamiento magnético por parte de los electrones 542
13.4 El espectrómetro de RMN 544
13.5 El desplazamiento químico 545
13.6 El número de señales 552
13.7 El área de los picos 553
13.8 Desdoblamiento espín-espín 556
Estrategias para resolver problemas: Representación de un espectro de RMN 561

13.9 Acoplamientos complejos 565
13.10 Protones no equivalentes según la estereoquímica 568
13.11 Dependencia de la variable tiempo en la espectroscopía de RMN 571
Estrategias para resolver problemas: Interpretación de un espectro de RMN de protón 574
13.12 Espectroscopía de RMN de carbono-13 579
13.13 Interpretación de un espectro de RMN de carbono 584
13.14 Imágenes mediante resonancia magnética nuclear 587
Estrategias para resolver problemas: Problemas de espectroscopía 588
Glosario del Capítulo 13 592
Problemas 593



Capítulo 14
Éteres, epóxidos y sulfuros 600

14.1 Introducción 600
14.2 Propiedades físicas de los éteres 600
14.3 Nomenclatura de los éteres 605
14.4 Espectroscopía de los éteres 608
14.5 La síntesis de Williamson de éteres 610
14.6 Síntesis de éteres mediante alcoximercuriación-desmercuriación 612
14.7 Síntesis industrial: deshidratación bimolecular de alcoholes 612
Resumen: Síntesis de éteres 613
14.8 Ruptura de éteres con HBr y HI 613
14.9 Autooxidación de éteres 615
Resumen: Reacciones de éteres 616
14.10 Sulfuros (tioéteres) 616
14.11 Síntesis de epóxidos 619
Resumen: Síntesis de epóxidos 622
14.12 Apertura de epóxidos catalizada por ácidos 622
14.13 Apertura de epóxidos catalizada por bases 625
14.14 Orientación en la apertura de epóxidos 627
14.15 Reacciones de epóxidos con reactivos de Grignard y compuestos organolíticos 629
14.16 Resinas epoxi: el advenimiento de los pegamentos modernos 629
Resumen: Reacciones de epóxidos 631
Glosario del Capítulo 14 632
Problemas 634



éter 18-corona-6 solvatando el K^+

Capítulo 15
Sistemas conjugados, simetría orbital y espectroscopía ultravioleta 638

15.1 Introducción 638
15.2 Estabilidad de los dienos 638
15.3 Los sistemas conjugados según la teoría de orbitales moleculares 640
15.4 Los cationes alílicos 644
15.5 Adición 1,2 y 1,4 a dienos conjugados 645
15.6 Control cinético frente a control termodinámico en la adición de HBr a 1,3-butadieno 647
15.7 Radicales alílicos 649
15.8 Los orbitales moleculares del sistema alílico 651
15.9 Configuraciones electrónicas del radical, del catión y del anión alilo 652
15.10 Reacciones de sustitución S_N2 de haluros de alilo y de tosilatos 654
15.11 La reacción de Diels-Alder 655

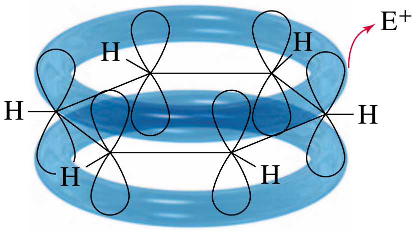
MECANISMO CLAVE: La reacción de Diels-Alder 656
15.12 La reacción de Diels-Alder como ejemplo de una reacción pericíclica 663
15.13 Espectroscopía de absorción ultravioleta 666
Glosario del Capítulo 15 672
Problemas 675

Capítulo 16
Compuestos aromáticos 679

16.1 Introducción: el descubrimiento del benceno 679
16.2 Estructura y propiedades del benceno 679
16.3 Los orbitales moleculares del benceno 684
16.4 El ciclobutadieno según la teoría de orbitales moleculares 686
16.5 Compuestos aromáticos, antiaromáticos y no aromáticos 688
16.6 La regla de Hückel 689
16.7 Derivación de la regla de Hückel de la teoría de orbitales moleculares 691
16.8 Iones aromáticos 692
16.9 Compuestos aromáticos heterocíclicos 697
16.10 Hidrocarburos aromáticos polinucleares 702
16.11 Alótropos aromáticos del carbono 704
16.12 Compuestos heterocíclicos fusionados 706
16.13 Nomenclatura de los derivados del benceno 707
16.14 Propiedades físicas del benceno y de sus derivados 709
16.15 Espectroscopía de los compuestos aromáticos 710
Glosario del Capítulo 16 713
Problemas 715

Capítulo 17
Reacciones de compuestos aromáticos 722

17.1 Sustitución electrofílica aromática 722
MECANISMO CLAVE: Sustitución electrofílica aromática 723
17.2 Halogenación del benceno 723
17.3 Nitración del benceno 726
17.4 Sulfonación del benceno 726
17.5 Nitración del tolueno: efecto de la sustitución con grupos alquilo 728
17.6 Sustituyentes activadores *orto* y *para*-orientadores 730
Resumen: Activadores *orto* y *para*-orientadores 733
17.7 Sustituyentes desactivadores *meta*-orientadores 734
Resumen: Desactivadores *meta*-orientadores 737
17.8 Sustituyentes halogenados: desactivadores, pero *orto*, *para*-orientadores 737
Resumen: Efectos orientadores de los sustituyentes 739
17.9 Efecto de múltiples sustituyentes sobre la sustitución electrofílica aromática 739
17.10 Alquilación de Friedel-Crafts 742
17.11 Acilación de Friedel-Crafts 746
Resumen: Comparación de la alquilación y acilación de Friedel-Crafts 748
17.12 Sustitución nucleofílica aromática 750
17.13 Reacciones de adición de los derivados del benceno 754
17.14 Reacciones de las cadenas laterales de los derivados del benceno 757
17.15 Reacciones de los fenoles 761
Resumen: Reacciones de los compuestos aromáticos 764
Glosario del Capítulo 17 767
Problemas 769

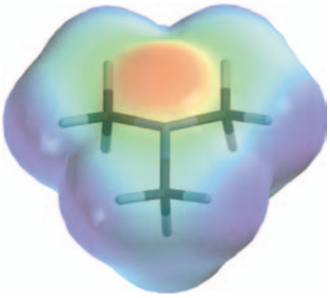


Capítulo 18
Cetonas y aldehídos 774

18.1 Compuestos carbonílicos 774
18.2 Estructura del grupo carbonilo 775
18.3 Nomenclatura de cetonas y aldehídos 775
18.4 Propiedades físicas de cetonas y aldehídos 778
18.5 Espectroscopía de cetonas y aldehídos 780
18.6 Importancia industrial de cetonas y aldehídos 787
18.7 Revisión de la síntesis de cetonas y aldehídos 787
18.8 Síntesis de cetonas y aldehídos a partir de 1,3-ditianos 791
18.9 Síntesis de cetonas a partir de ácidos carboxílicos 792
18.10 Síntesis de cetonas a partir de nitrilos 793
18.11 Síntesis de aldehídos y cetonas a partir de cloruros de ácido 793
Resumen: Síntesis de cetonas y aldehídos 795
18.12 Reacciones de cetonas y aldehídos: adición nucleofílica 797
MECANISMO CLAVE: Adiciones nucleofílicas a grupos carbonilo 800
18.13 La reacción de Wittig 800
18.14 Hidratación de cetonas y aldehídos 804
18.15 Formación de cianohidrinas 806
18.16 Formación de iminas 807
MECANISMO CLAVE: Formación de iminas 808
18.17 Condensaciones con hidroxilamina e hidrazinas 810
Resumen: Condensación de aminas con cetonas y aldehídos 811
18.18 Formación de acetales 811
MECANISMO CLAVE: Formación de acetales 812
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 815
18.19 El uso de acetales como grupos protectores 817
18.20 Oxidación de aldehídos 818
18.21 Otras reducciones de cetonas y aldehídos 819
Resumen: Reacciones de cetonas y aldehídos 821
Glosario del Capítulo 18 824
Problemas 827

Capítulo 19
Aminas 836

19.1 Introducción 836
19.2 Nomenclatura de las aminas 837
19.3 Estructura de las aminas 839
19.4 Propiedades físicas de las aminas 841
19.5 Basicidad de las aminas 842
19.6 Efectos sobre la basicidad de las aminas 844
19.7 Sales de amonio 846
19.8 Sales de amonio y catalizadores de transferencia de fase 848
19.9 Espectroscopía de las aminas 849
19.10 Reacciones de las aminas con cetonas y aldehídos (revisión) 854
19.11 Sustitución aromática en arilaminas y piridina (revisión) 854
19.12 Alquilación de aminas con haluros de alquilo 858
19.13 Acilación de aminas con cloruros de ácido 859
19.14 Formación de sulfonamidas 861
19.15 Aminas como grupos salientes: la eliminación de Hofmann 862
19.16 Oxidación de aminas. La eliminación de Cope 865


mapa de potencial electrostático de la trimetilamina

19.17 Reacciones de aminas con ácido nitroso 868
19.18 Reacciones de las sales de diazonio aromáticas 870
Resumen: Reacciones de las aminas 874
19.19 Síntesis de aminas 877
Resumen: Síntesis de aminas 887
Glosario del Capítulo 19 890
Problemas 892

Capítulo 20
Ácidos carboxílicos 900

20.1 Introducción 900
20.2 Nomenclatura de los ácidos carboxílicos 900
20.3 Estructura y propiedades físicas de los ácidos carboxílicos 904
20.4 Acidez de los ácidos carboxílicos 906
20.5 Sales de ácidos carboxílicos 909
20.6 Fuentes comerciales de los ácidos carboxílicos 912
20.7 Espectroscopía de los ácidos carboxílicos 913
20.8 Síntesis de los ácidos carboxílicos 918
Resumen: Síntesis de los ácidos carboxílicos 920
20.9 Reacciones de los ácidos carboxílicos y sus derivados. Sustitución nucleofílica en el grupo acilo 921
20.10 Condensación de los ácidos con los alcoholes: la esterificación de Fischer 922
MECANISMO CLAVE: Esterificación de Fischer 923
20.11 Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido 925
20.12 Esterificación con diazometano 928
20.13 Condensación de ácidos con aminas: síntesis directa de amidas 928
20.14 Reducción de los ácidos carboxílicos 929
20.15 Alquilación de los ácidos carboxílicos para obtener cetonas 931
Resumen: Reacciones de los ácidos carboxílicos 931
Glosario del Capítulo 20 933
Problemas 934

Capítulo 21
Derivados de los ácidos carboxílicos 940

21.1 Introducción 940
21.2 Estructura y nomenclatura de los derivados de ácido 941
21.3 Propiedades físicas de los derivados de ácidos carboxílicos 947
21.4 Espectroscopía de los derivados de ácidos carboxílicos 950
21.5 Interconversión entre los derivados de ácidos mediante sustitución nucleofílica en el grupo acilo 957
MECANISMO CLAVE: Mecanismo de adición-eliminación en la sustitución nucleofílica en el grupo acilo 957
21.6 Sustitución nucleofílica en el grupo acilo catalizada por ácidos 964
Estrategias para resolver problemas: Propuestas de mecanismos de reacción 965
21.7 Hidrólisis de los derivados de ácidos carboxílicos 968
21.8 Reducción de los derivados de ácidos 972
21.9 Reacciones de los derivados de ácidos con reactivos organometálicos 975
21.10 Resumen de la química de los cloruros de ácido 976
21.11 Resumen de la química de los anhídridos de ácido 978
21.12 Resumen de la química de los ésteres 981
21.13 Resumen de la química de las amidas 984
21.14 Resumen de la química de los nitrilos 987
21.15 Tioésteres 988

21.16 Ésteres y amidas del ácido carbónico 990
Glosario del Capítulo 21 992
Problemas 994

Capítulo 22
Sustituciones en alfa, y condensaciones de enoles y de iones enolato 1003

22.1 Introducción 1003
22.2 Enoles e iones enolato 1004
22.3 Halogenación en alfa de cetonas 1007
22.4 Bromación en alfa de ácidos: la reacción de HVZ (Hell-Volhard-Zelinsky) 1012
22.5 Alquilación de iones enolato 1013
22.6 Formación y alquilación de enaminas 1015
22.7 Condensación aldólica de cetonas y aldehídos 1017
MECANISMO CLAVE: Condensación aldólica catalizada por una base 1018
22.8 Deshidratación de aldoles 1020
MECANISMO CLAVE: Deshidratación de un aldol 1021
22.9 Condensaciones aldólicas cruzadas 1021
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 1022
22.10 Ciclaciones aldólicas 1025
22.11 Diseño de síntesis utilizando condensaciones aldólicas 1026
22.12 La condensación de Claisen de ésteres 1027
MECANISMO CLAVE: Condensación de Claisen 1028
22.13 La condensación de Dieckmann: un tipo de ciclación de Claisen 1031
22.14 Condensaciones de Claisen cruzadas 1031
22.15 Síntesis empleando compuestos β-dicarbonílicos 1034
22.16 La síntesis malónica 1036
22.17 La síntesis acetilacética 1039
22.18 Adiciones conjugadas: la reacción de Michael 1042
MECANISMO CLAVE: Adiciones 1,2 y 1,4 1043
22.19 La anillación de Robinson 1046
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 1047
Resumen: Adiciones y condensaciones de enolatos 1049
Glosario del Capítulo 22 1051
Problemas 1052

Capítulo 23
Carbohidratos y ácidos nucleicos 1057

23.1 Introducción 1057
23.2 Clasificación de los hidratos de carbono 1058
23.3 Monosacáridos 1059
23.4 Diastereómeros *eritro* y *treo* 1062
23.5 Epímeros 1063
23.6 Estructura cíclica de los monosacáridos 1064
23.7 Anómeros de los monosacáridos. Mutarrotación 1068
23.8 Reacciones de los monosacáridos: reacciones secundarias en medio básico 1070
23.9 Reducción de los monosacáridos 1072
23.10 Oxidación de los monosacáridos. Los azúcares reductores 1073
23.11 Los azúcares no reductores: formación de glicósidos 1075
23.12 Formación de éteres y ésteres 1078
23.13 Reacciones con fenilhidrazina: formación de osazonas 1080
23.14 Acortamiento de la cadena: degradación de Ruff 1081

23.15 Alargamiento de la cadena: síntesis de Kiliani-Fischer 1081
Resumen: Reacciones de los azúcares 1083
23.16 La prueba de Fischer de la configuración de la glucosa 1085
23.17 Determinación del tamaño del anillo. Escisión de azúcares con ácido peryódico 1088
23.18 Disacáridos 1090
23.19 Polisacáridos 1095
23.20 Ácidos nucleicos: introducción 1098
23.21 Ribonucleósidos y ribonucleótidos 1100
23.22 La estructura del ácido ribonucleico 1102
23.23 La desoxirribosa y la estructura del ácido desoxirribonucleico 1102
23.24 Funciones adicionales de los nucleótidos 1106
Glosario del Capítulo 23 1108
Problemas 1111

Capítulo 24
Aminoácidos, péptidos y proteínas 1114

24.1 Introducción 1114
24.2 Estructura y estereoquímica de los α-aminoácidos 1115
24.3 Propiedades ácido-base de los aminoácidos 1119
24.4 Puntos isoeléctricos y electroforesis 1121
24.5 Síntesis de aminoácidos 1123
Resumen: Síntesis de aminoácidos 1127
24.6 Resolución de los aminoácidos 1128
24.7 Reacciones de los aminoácidos 1129
Resumen: Reacciones de aminoácidos 1131
24.8 Estructura y nomenclatura de péptidos y proteínas 1132
24.9 Determinación de la estructura de los péptidos 1136
24.10 Síntesis de péptidos en solución 1142
24.11 Síntesis de péptidos en fase sólida 1145
24.12 Clasificación de las proteínas 1151
24.13 Niveles de la estructura de las proteínas 1151
24.14 Desnaturalización de las proteínas 1154
Glosario del Capítulo 24 1156
Problemas 1158

Capítulo 25
Lípidos 1162

25.1 Introducción 1162
25.2 Ceras 1162
25.3 Triglicéridos 1163
25.4 Saponificación de grasas y aceites. Jabones y detergentes 1166
25.5 Fosfolípidos 1170
25.6 Esteroides 1171
25.7 Prostaglandinas 1174
25.8 Terpenos 1175
Glosario del Capítulo 25 1179
Problemas 1180

Capítulo 26
Polímeros sintéticos 1182

26.1 Introducción 1182
26.2 Polímeros de adición 1183
26.3 Estereoquímica de los polímeros 1189
26.4 Control estereoquímico de la polimerización. Catalizadores de Ziegler-Natta 1190
26.5 Gomas naturales y sintéticas 1190
26.6 Copolímeros de dos o más monómeros 1192
26.7 Condensación de polímeros 1192
26.8 Estructura y propiedades de los polímeros 1196
Glosario del Capítulo 26 1198
Problemas 1200

Apéndices

1A Posiciones de absorción de protones en RMN, en varios entornos estructurales 1204
1B Constantes de acoplamiento espín-espín 1205
1C Desplazamientos químicos de ^{13}C en los compuestos orgánicos 1205
2A Grupos de frecuencias características en el infrarrojo 1206
2B Absorciones en el infrarrojo características de los grupos funcionales 1209
3 Las reglas de Woodward-Fieser para predecir los espectros del ultravioleta-visible 1211
4A Métodos y sugerencias para proponer mecanismos 1215
4B Sugerencias para desarrollar síntesis de varios pasos 1218
5 Valores de pK_a de compuestos representativos 1219

Esquemas de Mecanismos y Mecanismos clave

CAPÍTULO 4 Halogenación vía radicales libres 127

CAPÍTULO 6 Bromación alílica 221
La reacción S_N2 225
Inversión de la configuración en las reacciones S_N2 237
La reacción S_N1 239
Racemización en las reacciones S_N1 242
Transposición de hidruro en las reacciones S_N1 244
Transposición de metilo en la reacción S_N1 245
La reacción E1 248
Reordenamientos en la reacción E1 250
La reacción E2 252

CAPÍTULO 7 Deshidrohalogenación a través del mecanismo E2 291
Estereoquímica de la reacción E2 293
Dibromación E2 en la formación de un dibromuro vecinal 297
Deshidratación de un alcohol catalizada por un ácido 300

CAPÍTULO 8 Adición electrofílica a alquenos 315
Adición iónica de HBr a un alqueno 316
Adición radicalaria de HBr a un alqueno 319
Hidratación de un alqueno catalizada por ácidos 323

Oximercuriación de un alqueno 325
Hidroboración de un alqueno 329
Oxidación de un trialquilborano 332
Adición de halógenos a alquenos 339
Formación de halohidrinas 341
Epoxidación de alquenos 344
Apertura de epóxidos catalizada por ácidos 345

CAPÍTULO 9 Reducción de un alquino con un metal en amoniaco líquido 388
Tautomería ceto-enólica catalizada por ácidos 392

CAPÍTULO 10 Reacciones de Grignard 423
Reducción de un grupo carbonilo con hidruros 432

CAPÍTULO 11 Reacción de un alcohol terciario con HBr (S_N1) 458
Reacción de un alcohol primario con HBr (S_N2) 458
Reacción de alcoholes con PBr_3 462
Revisión: Deshidratación de un alcohol catalizada por un ácido 464
La transposición pinacolínica 472
La síntesis de Williamson de éteres 478

CAPÍTULO 14 Ruptura de un éter con HBr 614
Apertura de un epóxido catalizada por ácidos 622
Apertura de un epóxido catalizada por ácidos en una solución alcohólica 623
Apertura de un epóxido catalizada por bases 626

CAPÍTULO 15 Adición 1,2 y 1,4 a dienos conjugados 646
Bromación alílica radicalaria 649
La reacción de Diels-Alder 656

CAPÍTULO 17 Sustitución electrofílica aromática 723
Bromación de benceno 723
Nitración de benceno 726
Sulfonación de benceno 727
Alquilación de Friedel-Crafts 743
Acilación de Friedel-Crafts 747
Sustitución nucleofílica aromática (adición-eliminación) 751
Sustitución nucleofílica aromática 753
La reducción de Birch 756

CAPÍTULO 18 Adiciones nucleofílicas al grupo carbonilo 800
La reacción de Wittig 802
Hidratación de cetonas y aldehídos 804
Formación de cianohidrinas 806
Formación de iminas 808
Formación de acetales 812
Reducción de Wolff-Kishner 821

CAPÍTULO 19 Sustitución electrofílica aromática de la piridina 856
Sustitución nucleofílica aromática de la piridina 857
Acilación de una amina con un cloruro de ácido 859
Eliminación de Hofmann 863
Eliminación de Cope de un óxido de amina 867
Diazoación de una amina 868
Transposición de Hofmann 886

CAPÍTULO 20 Sustitución nucleofílica sobre el grupo acilo de un éster 922
Esterificación de Fischer 923
Esterificación con diazometano 928

CAPÍTULO 21 Mecanismo de adición-eliminación en la sustitución nucleofílica en el grupo acilo 957
Transformación de un cloruro de ácido en un anhídrido 959
Transformación de un cloruro de ácido en un éster 960
Transformación de un cloruro de ácido en una amida 960
Transformación de un anhídrido de ácido en un éster 961
Transformación de un anhídrido de ácido en una amida 961
Transformación de un éster en una amida (amonólisis de un éster) 962
Transesterificación 967
Saponificación de un éster 968
Hidrólisis de una amida en medio básico 970
Hidrólisis de una amida en medio ácido 971
Hidrólisis catalizada por una base de un nitrilo 972
Reducción de un éster por un hidruro 973
Reacción de un éster con dos moles de un reactivo de Grignard 975

CAPÍTULO 22 Sustitución en alfa 1003
Adición de un enolato a cetonas y aldehídos (condensación) 1003
Sustitución de un enolato en un éster (condensación) 1004
Tautomería ceto-enólica catalizada por una base 1004
Tautomería ceto-enólica catalizada por un ácido 1005
Halogenación promovida por una base 1008
Pasos finales de la reacción del haloformo 1009
Halogenación catalizada por un ácido 1011
Condensación aldólica catalizada por una base 1018
Condensación aldólica catalizada por un ácido 1020
Deshidratación de un aldol 1021
Condensación de Claisen 1028
Adiciones 1,2 y 1,4 1043

CAPÍTULO 23 Formación de un hemiacetal cíclico 1064
Epimerización de la glucosa catalizada por una base 1071
Reordenamientos enodiol catalizados por una base 1072

CAPÍTULO 26 Polimerización radicalaria 1185
Polimerización catiónica 1186
Polimerización aniónica 1188

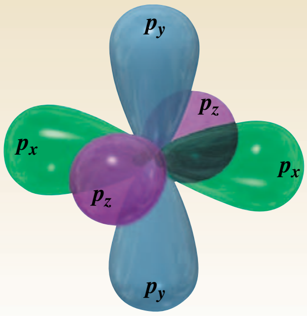
Soluciones de los problemas seleccionados A1

Créditos de las fotografías CF1

Índice I1

CAPÍTULO 1

Introducción y revisión



1.1 Los orígenes de la química orgánica

La definición moderna de **química orgánica** es *la química de los compuestos de carbono*. ¿Qué tiene de especial el carbono que hay una rama de la química que se dedica a él? Al contrario que otros elementos, el carbono forma enlaces fuertes con otros átomos de carbono y con una gran variedad de otros elementos. Las cadenas y anillos de átomos de carbono son tan variadas que se puede formar una variedad interminable de moléculas. Esta diversidad de los compuestos de carbono es la base para la vida en la Tierra. Los seres vivos están formados de compuestos orgánicos complejos con funciones estructurales, químicas o genéticas.

El término **orgánico** literalmente significa «derivado de los organismos vivos». Originalmente, la ciencia de la química orgánica era el estudio de los compuestos que se extraían de los organismos vivos o productos naturales. Compuestos tales como azúcar, urea, levadura, ceras y aceites vegetales eran considerados «orgánicos» y se aceptó el **Vitalismo** como teoría que explicaba su origen: la creencia en que los productos naturales necesitaban una «fuerza vital» para ser creados. Por tanto, la química orgánica era el estudio de los compuestos que tenían esa fuerza vital. La química inorgánica era el estudio de los gases, rocas, minerales y de los compuestos que se podían obtener a partir de ellos.

En el siglo XIX, la experimentación demostró que los compuestos orgánicos se podían sintetizar a partir de compuestos inorgánicos. En 1828, el químico alemán Friedrich Wöhler convirtió el cianato de amonio, obtenido a partir de amoniaco y ácido ciánico, en urea simplemente calentando el cianato en ausencia de oxígeno.

$$NH_4^+ \ {}^-OCN \xrightarrow{\text{calor}} H_2N{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

cianato de amonio (inorgánico) → urea (orgánico)

La urea también proviene de los seres vivos y se creía que contenía la fuerza vital, a pesar de que el cianato de amonio es inorgánico y por tanto, según aquella creencia, no poseía la fuerza vital. Algunos químicos sostenían que esa fuerza vital provenía de las manos de Wöhler, pero la mayoría reconocieron la posibilidad de sintetizar compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos. También se llevaron a cabo otras síntesis, por lo que la teoría de la fuerza vital se descartó.

Desde que el Vitalismo se descartó a comienzos del siglo XIX, se podría pensar que esta idea habría ya desaparecido, pero estaríamos equivocados, ya que el Vitalismo hoy forma parte de la mentalidad de las personas que creen que los productos «naturales» (derivados de las plantas) son diferentes y más saludables que aquellos compuestos exactamente iguales, «artificiales», que han sido sintetizados.

Como químicos, sabemos que los compuestos derivados de las plantas y los compuestos sintetizados son idénticos. La única diferencia es el contenido en ^{14}C: los compuestos sintetizados a partir de derivados del petróleo tienen menor contenido del isótopo radioactivo ^{14}C,

El corazón artificial Jarvik 7 está compuesto en gran parte de materiales orgánicos sintéticos.

ya que este isótopo ha ido desapareciendo con el tiempo. Los compuestos derivados de las plantas, al haber sido sintetizados recientemente a partir del CO_2 del aire, tienen un contenido más elevado en ^{14}C. Algunos suministradores importantes de productos químicos dan los análisis de los isótopos para confirmar que los «productos naturales» que distribuyen tienen mayor contenido en ^{14}C y son derivados de las plantas. Estos sofisticados análisis dan un aspecto de alta tecnología al Vitalismo del siglo XXI.

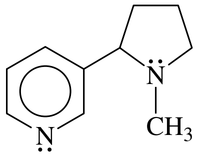
A pesar de que los compuestos orgánicos no necesitan una fuerza vital, todavía se diferencian de los compuestos inorgánicos. La característica que distingue a los compuestos orgánicos es que *todos* contienen uno o más átomos de carbono. Pero no todos los compuestos que contienen carbono son orgánicos, sustancias tales como: diamante, grafito, dióxido de carbono, cianato de amonio y carbonato de sodio son compuestos derivados de minerales, y tienen propiedades características de los compuestos inorgánicos. No obstante, la mayoría de los millones de compuestos que contienen carbono se clasifican como orgánicos.

Uno de los efectos de la nicotina es incrementar la concentración de una sustancia química en el sistema de estímulos cerebrales. La liberación de esta sustancia química hace que los fumadores se sientan bien y refuerza la necesidad de fumar.
Una de las razones por las que los químicos sintetizan derivados de compuestos orgánicos complejos como la morfina es descubrir nuevas sustancias que mantengan sus propiedades útiles (analgesia) pero no las propiedades indeseables (adicción).

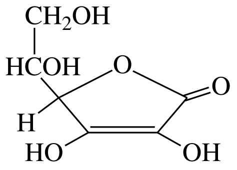
Nosotros mismos estamos compuestos en gran parte por moléculas orgánicas y nos alimentamos de compuestos orgánicos. Las proteínas de nuestra piel, los lípidos de las membranas de nuestras células, el glucógeno de nuestro hígado y el DNA del núcleo de nuestras células son compuestos orgánicos. Nuestros cuerpos también están regulados y son defendidos por compuesto orgánicos complejos.

Los químicos han aprendido a diseñar y sintetizar muchas de estas moléculas complejas. Los productos sintéticos se utilizan como productos farmacéuticos, plásticos, pesticidas, pinturas y fibras. La mayoría de los avances más importantes en medicina se debe actualmente a los avances en química orgánica. Así, se sintetizan nuevos productos farmacéuticos para combatir enfermedades y se obtienen nuevos polímeros para elaborar dispositivos ortopédicos con los que sustituir órganos dañados. La química orgánica ha cerrado el ciclo, comenzó con el estudio de los compuestos derivados de «órganos» y ahora nos proporciona los productos farmacéuticos y materiales que necesitamos para salvar o reemplazar esos órganos.

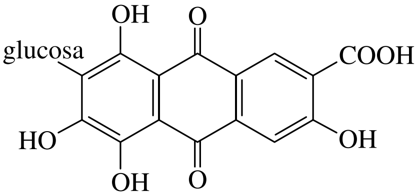
nicotina



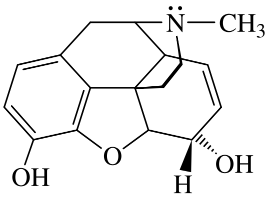
vitamina C



carmín



morfina



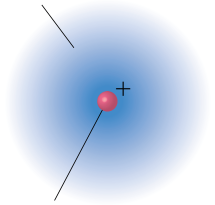
A continuación daré cuatro ejemplos de compuestos orgánicos aislados de organismos vivos: el tabaco contiene nicotina, un alcaloide que crea adicción; los escaramujos contienen vitamina C, esencial para prevenir el escorbuto; el carmín proviene de las cochinillas, insectos que suelen estar en las chumberas, y las adormideras contienen morfina, sustancia que mitiga el dolor pero provoca adicción.

1.2 Principios de la estructura atómica

Antes de comenzar el estudio de la química orgánica, se han de revisar algunos principios básicos. Muchos de los conceptos de estructura atómica y molecular son cruciales para entender la estructura y el enlace de los compuestos orgánicos.

1.2A Estructura del átomo

Los átomos están formados por protones, neutrones y electrones. Los protones están cargados positivamente y se encuentran, junto con los neutrones (sin carga), en el núcleo. Los electrones contienen una carga negativa de la misma magnitud que la carga positiva de los protones y se encuentran en el espacio que rodea al núcleo (Figura 1.1). Los protones y los neutrones tienen una masa parecida, aproximadamente unas 1800 veces la masa de un electrón. A pesar de que prácticamente toda la masa del átomo está concentrada en el núcleo, son los electrones los que participan en los enlaces químicos y en las reacciones.



▲ Figura 1.1
El átomo tiene un denso núcleo, cargado positivamente, rodeado de una nube de electrones.

Cada elemento se caracteriza por el número de protones que tiene en el núcleo (número atómico). El número de neutrones normalmente es parecido al número de protones, pero este número de neutrones puede variar. Los átomos que tienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones se llaman **isótopos**. Por ejemplo, el átomo de carbono más común es el que tiene seis protones y seis neutrones en el núcleo; su número másico (suma de protones y de neutrones) es 12, por lo que lo escribimos con el símbolo ^{12}C. Aproximadamente el 1% de los átomos de carbono tienen 7 neutrones y su número másico es 13, simbolizado por ^{13}C. Una fracción muy pequeña de átomos de carbono tiene ocho neutrones, por lo que su número másico es 14. El ^{14}C es un isótopo radioactivo, con un periodo de semidesintegración (tiempo que tarda una determinada masa de ese isótopo en desintegrarse y perder la mitad de su masa) de 5 730 años. Este tiempo de desintegración del ^{14}C se utiliza para determinar la edad de los materiales orgánicos de hasta unos 50 000 años de antigüedad.

1.2B Estructura electrónica del átomo

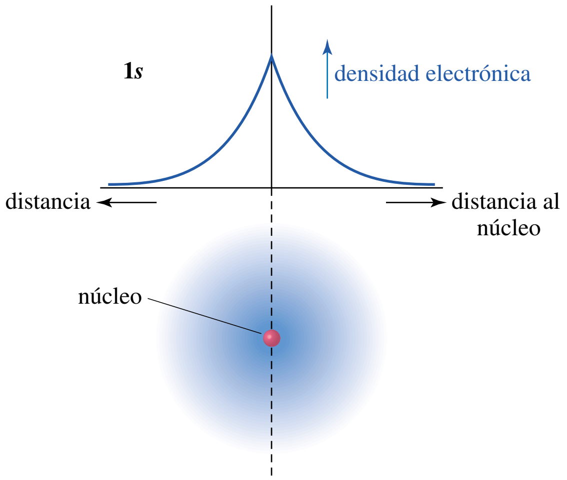
Las propiedades químicas de un elemento se determinan por el número de protones de su núcleo y el correspondiente número de electrones que hay alrededor del núcleo. Los electrones forman enlaces y determinan la estructura de las moléculas resultantes. Debido a que los electrones son muy pequeños y están en movimiento, se comportan simultáneamente como partículas y como ondas.

Los electrones que se encuentran moviéndose alrededor del núcleo se encuentran en **orbitales**. El principio de incertidumbre de Heisenberg dice que nunca se puede determinar con exactitud dónde se encuentra el electrón; sin embargo, se puede determinar la **densidad electrónica**, la probabilidad de encontrar al electrón en una determinada zona del orbital. Por tanto, un orbital es un estado de energía permitido para un electrón, con una función de probabilidad asociada que define la distribución de la densidad electrónica en el espacio.

Los orbitales atómicos se agrupan en «capas» o niveles diferentes a distintas distancias del núcleo. Cada capa se identifica por un número cuántico principal n, siendo $n = 1$ para la capa de menor energía (la que está más próxima al núcleo). Al aumentar n, las capas están más alejadas del núcleo, tienen una energía más alta y pueden contener más electrones. La mayoría de los elementos más comunes de los compuestos orgánicos se encuentran en las dos primeras filas (periodos) de la tabla periódica, lo que indica que sus electrones se encuentran en las dos primeras capas de electrones. La primera capa ($n = 1$) puede alojar dos electrones y la segunda capa ($n = 2$) puede alojar ocho.

La primera capa de electrones contiene solamente el orbital 1*s*. Todos los orbitales *s* tienen simetría esférica, lo cual quiere decir que son no direccionales. La densidad electrónica del orbital 1*s* se representa en la Figura 1.2. Se puede observar que la densidad electrónica es más alta en las proximidades del núcleo y va disminuyendo exponencialmente según va aumentando la distancia al núcleo. Se podría comparar el orbital 1*s* con una cápsula de algodón, donde la semilla representaría el núcleo. La densidad del algodón es mayor en los lugares próximos a la semilla y su densidad va disminuyendo según se va alejando del núcleo.

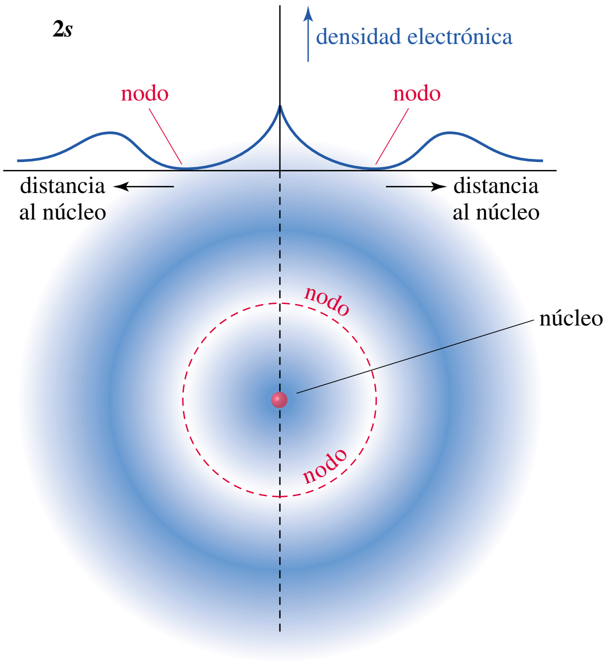
La segunda capa de electrones consta de orbitales 2*s* y 2*p*. El orbital 2*s* posee simetría esférica igual que el 1*s*, pero su densidad electrónica no es una simple función exponencial. El orbital 2*s* tiene una densidad electrónica más pequeña en las proximidades del



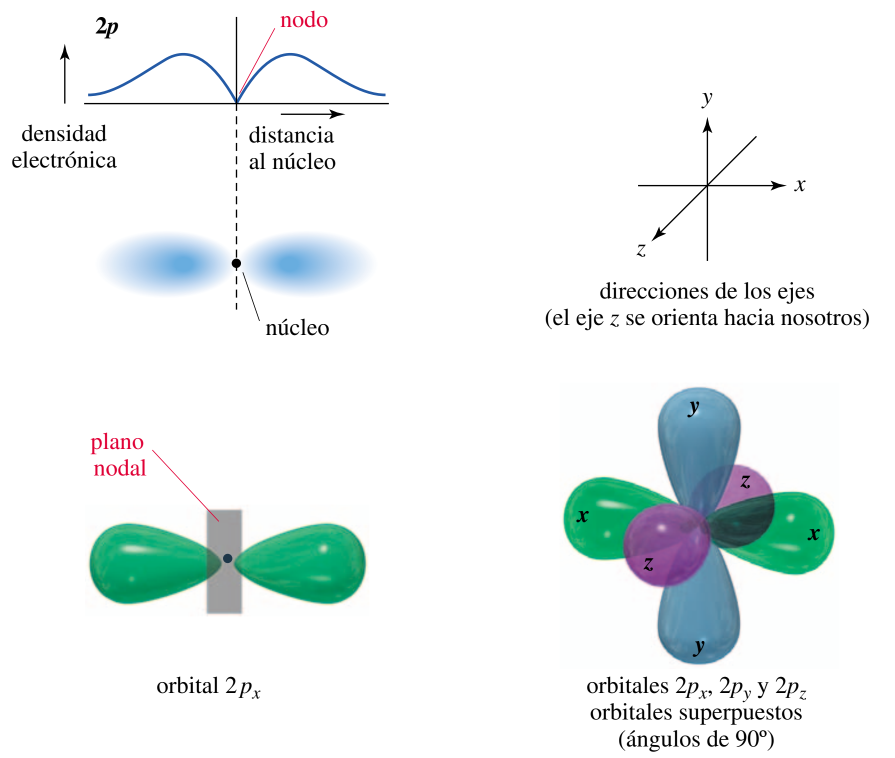
▶ Figura 1.2
Gráfico y diagrama del orbital atómico 1*s*. La densidad electrónica es más alta cerca del núcleo y disminuye exponencialmente al aumentar la distancia al núcleo en cualquier dirección.

núcleo, ya que la mayor parte de la densidad electrónica está más alejada, más allá de una zona de densidad electrónica nula llamada **nodo**. Como la densidad electrónica del orbital 2*s* cerca del núcleo es menor que en el caso del orbital 1*s*, el orbital 2*s* tiene energía más alta. La Figura 1.3 muestra una representación gráfica del orbital 2*s*.

Además del orbital 2*s*, la segunda capa también contiene tres orbitales atómicos 2*p*, orientados cada uno de ellos en las tres direcciones del espacio. Estos tres orbitales reciben el nombre $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, según su orientación a lo largo de los ejes *x*, *y* o *z*. Los orbitales 2*p* tienen una energía ligeramente superior a la de los orbitales 2*s*, debido a que la localización media de los electrones en los orbitales 2*p* se sitúa a una distancia más alejada del núcleo. Cada orbital *p* consta de dos lóbulos, uno a cada lado del núcleo, con un **plano nodal** en el núcleo. El plano nodal es una región (plana) del espacio que incluye el núcleo y tiene una densidad electrónica nula. Los tres orbitales 2*p* únicamente difieren en sus orientaciones espaciales, por lo que tienen la misma energía. Los orbitales que tienen la misma cantidad de energía reciben el nombre de **orbitales degenerados**. La Figura 1.4 muestra las formas de los tres orbitales atómicos 2*p* degenerados.



▶ Figura 1.3
Los orbitales 2*s* tienen una pequeña región de densidad electrónica elevada próxima al núcleo, pero la mayor parte de la densidad electrónica está alejada del núcleo, más allá del nodo o región de densidad electrónica cero.



◀ **Figura 1.4**
Orbitales 2*p*. Hay tres orbitales 2*p*, orientados unos con respecto a los otros perpendicularmente. Se nombran según su orientación a lo largo del eje *x*, *y* o *z*.

El *principio de exclusión de Pauli* dice que un orbital como máximo puede alojar dos electrones, de forma que sus espines estén apareados. La primera capa (un orbital 1*s*) puede alojar dos electrones. La segunda capa (un orbital 2*s* y tres orbitales 2*p*) puede alojar ocho electrones y la tercera capa (un orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y cinco orbitales 3*d*) puede alojar 18 electrones.

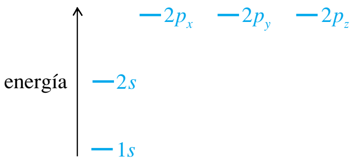
1.2C Configuraciones electrónicas de los átomos

Aufbau significa «construir» en alemán, y el *principio de aufbau* explica cómo establecer la configuración electrónica de un átomo en su estado fundamental (el de mayor estabilidad). Se comienza con el orbital de energía más baja y se van llenando ordenadamente de menor a mayor energía hasta que se han colocado todos los electrones. La Tabla 1.1 muestra las configuraciones electrónicas en estado fundamental de todos los elementos que forman parte de los dos primeros periodos de la tabla periódica.

TABLA 1.1 Configuraciones electrónicas de los elementos del primer y segundo periodo

Elemento	Configuración	Electrones de valencia
H	$1s^1$	1
He	$1s^2$	2
Li	$1s^2 2s^1$	1
Be	$1s^2 2s^2$	2
B	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	3
C	$1s^2 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$	4
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$	5
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$	6
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$	7
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^2$	8

Posiciones relativas de las energías de los orbitales



▶ Figura 1.5
Primeras tres filas de la tabla periódica. La organización de la tabla periódica se debe al alojamiento de los electrones en los orbitales por orden creciente de energía. Para estos elementos representativos, el número de la columna corresponde al número de electrones de valencia.

Detalle de la tabla periódica

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	gases nobles (VIII)
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

El carbonato de litio, una sal de litio, es un antidepresivo que se utiliza para tratar el problema psiquiátrico conocido como manía. La manía está caracterizada por comportamientos tales como alteraciones del humor, sentimientos de grandeza, obsesiones y dificultad para dormir. No se sabe cómo actúa el carbonato de litio cuando estabiliza el humor de este tipo de pacientes.

En la Tabla 1.1 se ilustran dos conceptos adicionales. Los **electrones de valencia** son los electrones que se encuentran en la capa más externa. El carbono tiene cuatro electrones de valencia, el nitrógeno cinco y el oxígeno seis. El helio tiene dos electrones de valencia y el neón tiene ocho, lo que corresponde, respectivamente, a la primera capa de valencia y a la segunda capa de valencia llenas. En general (para los elementos representativos), la columna o número de grupo de la tabla periódica corresponde al número de electrones de valencia (Figura 1.5). El hidrógeno y el litio tienen un electrón de valencia y los dos se encuentran en la primera columna (grupo IA) de la tabla periódica. El carbono tiene cuatro electrones de valencia y está en el grupo IVA de la tabla periódica.

Observad en la Tabla 1.1 que los electrones de valencia tercero y cuarto del carbono no están apareados, ocupan orbitales separados. A pesar de que el principio de exclusión de Pauli dice que dos electrones pueden ocupar el mismo orbital, los electrones se repelen uno a otro, y el apareamiento requiere energía adicional. La **regla de Hund** afirma que cuando hay dos o más orbitales de la misma energía, los electrones preferentemente se alojan en orbitales *diferentes* antes que aparearse en un mismo orbital. El primer electrón $2p$ (caso del boro) se coloca en un orbital $2p$, el segundo (caso del carbono) en un orbital diferente y el tercero (caso del nitrógeno) se coloca en el último orbital $2p$. El cuarto, quinto y sexto electrón $2p$ se aparearán, respectivamente, con los tres primeros electrones.

PROBLEMA 1.1

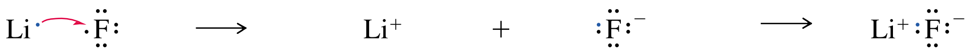
Escriba las configuraciones electrónicas de los elementos de la tercera fila que se muestra en la tabla periódica parcial de la Figura 1.5

1.3 La formación del enlace: la regla del octeto

En 1915, G. N. Lewis propuso varias teorías nuevas para describir cómo se enlazaban los átomos unos a otros para formar moléculas. Una de esas teorías afirma que una capa llena de electrones es especialmente estable y que *los átomos transfieren o comparten electrones para que de esa forma las capas se llenen de electrones*. Una capa llena de electrones tiene la configuración de un gas noble como el He, Ne o Ar. A este principio se le dio el nombre de la **regla del octeto** porque una capa llena implica ocho electrones de valencia para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica.

1.3A Enlace iónico

Hay dos formas en las que los átomos pueden interaccionar para adquirir configuraciones de gas noble. Algunas veces los átomos adquieren configuraciones de gas noble transfiriendo electrones de un átomo a otro. Por ejemplo, el litio tiene un electrón más en su configuración que el helio, y el fluor tiene un electrón menos que la configuración del neón; el litio pierde fácilmente sus electrones de valencia y el fluor los gana fácilmente:



transferencia de un electrón — configuración del He — configuración del Ne — enlace iónico

La transferencia de un electrón da a cada uno de los elementos la configuración de gas noble. Los iones resultantes tienen cargas opuestas y se atraen uno a otro formando un **enlace iónico**. El enlace iónico normalmente da lugar a la formación de grandes estructuras cristalinas en vez de moléculas individuales. El enlace iónico es muy frecuente en los compuestos inorgánicos, pero bastante inusual en los orgánicos.

1.3B Enlace covalente

El **enlace covalente**, en el que se comparten electrones en lugar de transferirse, es la forma más habitual de enlace en los compuestos orgánicos. El hidrógeno, por ejemplo, necesita un segundo electrón para conseguir la configuración del gas noble helio. Si dos átomos de hidrógeno se unen y forman un enlace, «comparten» sus dos electrones y cada átomo tiene dos electrones en su capa de valencia.

$$H\cdot \quad + \quad H\cdot \quad \longrightarrow \quad H:H$$

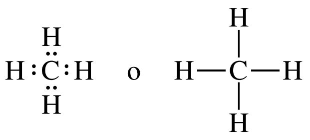
cada H comparte dos electrones (configuración del He)

El enlace covalente se estudiará con más detalle en el Capítulo 2.

1.4 Estructuras de Lewis

Una forma de simbolizar el enlace en una molécula covalente consiste en usar **estructuras de Lewis**. En una estructura de Lewis cada electrón de valencia se simboliza por un punto. Un par de electrones de enlace se simboliza por un par de puntos o por una línea (—). Se ha de intentar que todos los átomos tengan sus propias configuraciones de gas noble: dos electrones en el caso del hidrógeno y octetos para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica.

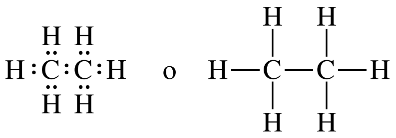
Considere, por ejemplo, la estructura de Lewis del metano (CH_4):



metano

El carbono contribuye con cuatro electrones de valencia y cada hidrógeno aporta uno, dando un total de ocho electrones. Todos estos ocho electrones rodean al carbono dando lugar a un octeto y cada átomo de hidrógeno comparte dos de los electrones.

La estructura de Lewis para el etano (C_2H_6) es más compleja:



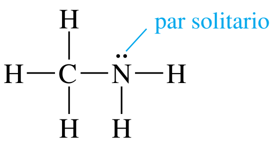
etano

Una vez más, se han colocado los electrones de valencia (14) y se han distribuido de forma que cada átomo de carbono quede rodeado por ocho electrones y cada hidrógeno por dos. La única estructura posible para el etano es la que se ha mostrado anteriormente, con los dos átomos de carbono compartiendo un par de electrones y cada átomo de hidrógeno compartiendo dos con uno de los carbonos. La estructura del etano muestra las características más importantes del carbono (su habilidad para formar enlaces fuertes carbono-carbono).

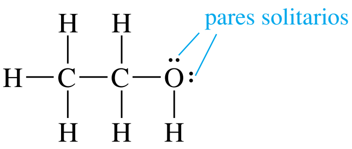
Los electrones de la capa de valencia que *no* son compartidos entre dos átomos reciben el nombre de **electrones no enlazantes**. Un par de electrones no enlazantes a menudo también es conocido como un **par solitario**. Los átomos de oxígeno, de nitrógeno y los halógenos (F, Cl, Br, I) normalmente tienen electrones no enlazantes en sus compuestos

SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS
Las estructuras de Lewis son la forma de representar los enlaces en química orgánica. Aprender a representarlas de forma rápida y correctamente será muy útil a lo largo de este curso.

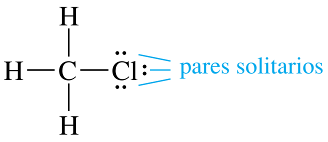
estables. Estos pares solitarios de electrones no enlazantes ayudan a determinar la reactividad de sus compuestos. Las estructuras de Lewis siguientes muestran un par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno de la metilamina y dos pares solitarios en el átomo de oxígeno del etanol. Los átomos de los halógenos normalmente tienen tres pares solitarios, como se muestra en la estructura del clorometano.



metilamina



etanol



clorometano

Una estructura de Lewis correcta debería mostrar los pares solitarios de electrones. Los químicos orgánicos a menudo dibujan estructuras de Lewis omitiendo la mayoría o todos los pares solitarios de electrones. Éstas no son estructuras correctas de Lewis porque uno se ha de imaginar el número de electrones no enlazantes.

PROBLEMA 1.2

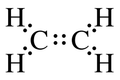
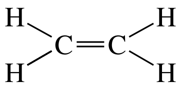
Dibuje las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos:

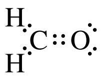
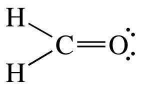
(a) amoniaco, NH_3
(b) agua, H_2O
(c) ión hidronio, H_3O^+
(d) propano, C_3H_8
(e) etilamina, $CH_3CH_2NH_2$
(f) dimetil éter, CH_3OCH_3
(g) fluoroetano, CH_3CH_2F
(h) 2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$
(i) borano, BH_3
(j) trifluoruro de boro, BF_3

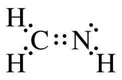
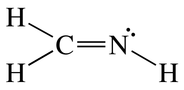
Explique qué es inusual en el enlace de los compuestos (i) y (j).

1.5 Enlace múltiple

Al representar las estructuras de Lewis en la Sección 1.4, se pusieron un par de electrones entre cada dos átomos. La compartición de un par de electrones entre dos átomos se conoce como **enlace sencillo**. Muchas moléculas comparten con sus átomos adyacentes dos o incluso tres pares de electrones; cuando se comparten dos pares se da el nombre de **enlace doble** y cuando se comparten tres pares se da el nombre de **enlace triple**. El etileno (C_2H_4) es un compuesto orgánico con un doble enlace. Cuando se representan las estructuras de Lewis para el etileno, la única forma de conseguir que los dos átomos de carbono tengan octetos es mediante la compartición de dos pares de electrones. El ejemplo siguiente muestra compuestos orgánicos con dobles enlaces. En cada caso, se comparten cuatro electrones (dos pares) entre dos átomos para formar octetos. Una doble línea (═) simboliza el doble enlace.

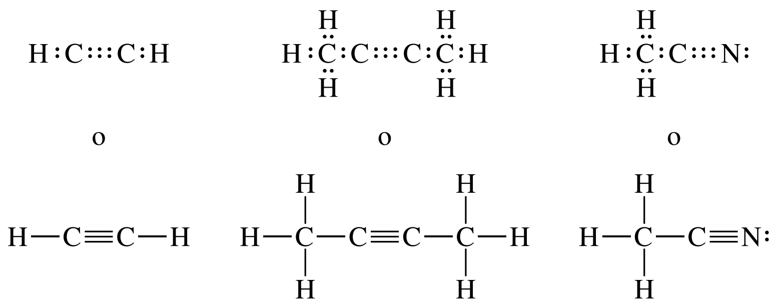

o

etileno


o

formaldehído


o

metanimina

El acetileno, cuando se combina con el oxígeno, arde con una llama intensa que tiene diversas aplicaciones. Se puede utilizar para soldar las piezas de un puente bajo el agua o para reparar las tuberías de un oleoducto en Siberia.

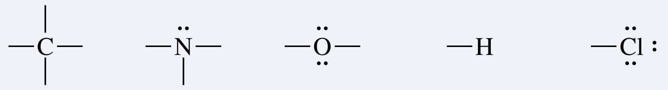
El acetileno (C_2H_2) tiene un triple enlace. Su estructura de Lewis muestra los tres pares de electrones entre los dos átomos de carbono para que formen un octeto. Una línea triple (≡) simboliza el triple enlace.



acetileno — dimetilacetileno — acetonitrilo

Todas estas estructuras de Lewis muestran que el carbono normalmente forma cuatro enlaces en compuestos orgánicos neutros. El nitrógeno generalmente forma tres enlaces y el oxígeno dos. El hidrógeno y los halógenos normalmente forman un enlace. El número de enlaces que normalmente puede formar un átomo se conoce como **valencia**. El carbono es tetravalente, el nitrógeno trivalente, el oxígeno divalente, y el hidrógeno y los halógenos monovalentes. Si se recuerda el número usual de enlaces de estos elementos, se podrán escribir estructuras orgánicas con mucha facilidad. Si una estructura se representa de forma que cada átomo tenga el número de enlaces que le corresponden, la estructura de Lewis será correcta.

RESUMEN Modelos de enlace más frecuentes (sin carga)



	carbono	nitrógeno	oxígeno	hidrógeno	halógenos
valencia:	4	3	2	1	1
pares solitarios:	0	1	2	0	3

SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Estos «números de enlaces usuales» pueden ser sencillos o estar combinados en dobles y triples enlaces. Por ejemplo, los tres enlaces del nitrógeno podrían corresponder a tres enlaces sencillos, a un enlace sencillo y uno doble, o a un triple enlace (:N≡N:). En los problemas hay que considerar todas las posibilidades.

PROBLEMA 1.3

Escriba la estructura de Lewis para cada una de las siguientes fórmulas moleculares:

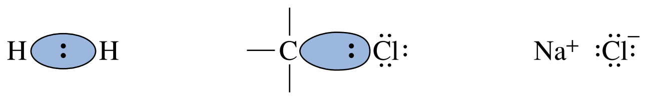
(a) N_2 **(b)** HCN **(c)** HONO
(d) CO_2 **(e)** H_2CNH **(f)** HCO_2H
(g) C_2H_3Cl **(h)** HNNH **(i)** C_3H_6
(j) C_3H_4 (dos dobles enlaces) **(k)** C_3H_4 (un triple enlace)

PROBLEMA 1.4

Rodee con un círculo los pares solitarios (pares de electrones no enlazantes) en las estructuras representadas en el Problema 1.3.

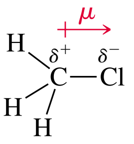
1.6 La electronegatividad y la polaridad de enlace

Un enlace cuyos electrones están igualmente compartidos por los dos átomos recibe el nombre de **enlace covalente no polar**. El enlace en la molécula de H_2 y el enlace C—C en el etano son enlaces covalentes no polares. En la mayoría de enlaces entre dos elementos diferentes los electrones del enlace están atraídos de forma diferente por cada uno de los dos núcleos. Cuando la compartición del par de electrones del enlace no es igual para los dos átomos, a este enlace se le conoce como **enlace covalente polar.**

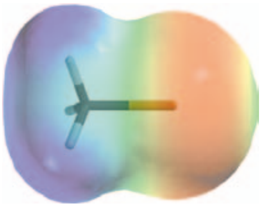


enlace covalente no polar — enlace covalente polar — enlace iónico

▶ Figura 1.6
El clorometano contiene un enlace polar carbono-cloro con una carga negativa parcial en el cloro y una carga positiva parcial en el carbono. El mapa de potencial electrostático muestra una región roja (rica en electrones) alrededor de la carga negativa parcial y una región azul (pobre en electrones) alrededor de la carga positiva parcial. El resto de colores indican valores intermedios de potencial electrostático.



clorometano


clorometano

Cuando el carbono se enlaza al cloro, por ejemplo, los electrones de enlace son atraídos más fuertemente hacia el átomo de cloro, por lo que el átomo de carbono adquirirá una pequeña carga positiva parcial y el átomo de cloro esa misma cantidad de carga pero de signo negativo. La Figura 1.6 muestra el enlace polar carbono-cloro del clorometano. Nosotros simbolizaremos la polaridad de enlace por una flecha que tenga como origen la carga positiva del enlace polar, y sobre este origen un signo positivo. La polaridad de un enlace se mide por su **momento dipolar** (μ), definido por el producto de la carga (separación de las cargas δ^+ y δ^-) y la longitud del enlace. El símbolo δ^+ significa «una pequeña cantidad de carga positiva» y el símbolo δ^- «una pequeña cantidad de carga negativa».

La Figura 1.6 también muestra un **mapa de potencial electrostático (MPE)** para el clorometano, que usa colores para representar la distribución de la carga calculada en una molécula. El rojo indica regiones ricas en electrones y el azul regiones pobres en electrones. El naranja, amarillo y verde indican niveles intermedios de potencial electrostático. En el clorometano, la región roja muestra la carga negativa parcial del cloro y la región azul indica la carga positiva parcial de los átomos de carbono y de hidrógeno.

A menudo se usan las **electronegatividades** como guía para predecir si un determinado enlace será polar y la dirección del momento dipolar. La escala de electronegatividad de Pauling, la que comúnmente utilizan los químicos orgánicos, se basa en las propiedades del enlace y es muy útil para predecir la polaridad de los enlaces covalentes. Los elementos con electronegatividades más altas atraen con más fuerza a los electrones de enlace. No obstante, en un enlace entre dos átomos diferentes, el átomo con la electronegatividad más alta es el extremo negativo del dipolo. La Figura 1.7 muestra las electronegatividades de Pauling para algunos de los elementos importantes de los compuestos orgánicos.

Obsérvese que la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica. El nitrógeno, el oxígeno y los halógenos son más electronegativos que el carbono; el sodio, el litio y el magnesio son menos electronegativos. La electronegatividad del hidrógeno es parecida a la del carbono, por lo que el enlace C—H normalmente se considera no polar. La polaridad de los enlaces y de las moléculas se tratará con más detalle en la Sección 2.9.

PROBLEMA 1.5

Haga uso de las electronegatividades para predecir los momentos dipolares de los siguientes enlaces:

(a) C—Cl **(b)** C—O **(c)** C—N **(d)** C—S **(e)** C—B
(f) N—Cl **(g)** N—O **(h)** N—S **(i)** N—B **(j)** B—Cl

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

▶ Figura 1.7
Electronegatividades de algunos de los elementos que se encuentran en los compuestos orgánicos.

1.7 Cargas formales

En los enlaces polares, las cargas parciales (δ^+ y δ^-) de los átomos del enlace son *reales*. Las **cargas formales** proporcionan un método de seguimiento de los electrones, pero pueden corresponder o no a cargas reales. En la mayoría de los casos, si la estructura de Lewis muestra que un átomo tiene una carga formal, quiere decir que tiene parte de esa carga. El concepto de carga formal ayuda a determinar qué átomos tienen mayor cantidad de carga en una molécula y ver que hay átomos cargados en moléculas que son neutras globalmente.

Para calcular las cargas formales, hay que contar cuántos electrones contribuyen a la carga de cada átomo y comparar ese número con el número de electrones de valencia que hay en el átomo neutro y aislado (dado por el número de grupo en la tabla periódica). Los electrones que contribuyen a la carga de un átomo son:

1. *Todos* sus electrones no compartidos (no enlazantes).
2. *La mitad* de los electrones (enlazantes) que comparte con otros átomos, o un electrón de cada par de enlace.

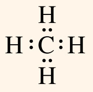
La carga formal de un átomo determinado puede ser calculada mediante la fórmula:

$$\text{carga formal (CF)} = [\text{número de grupo}] - [\text{electrones no enlazantes}] - \tfrac{1}{2}[\text{electrones compartidos}]$$

PROBLEMA RESUELTO 1.1

Calcule la carga formal (CF) de cada átomo de las estructuras siguientes:

(a) Metano (CH_4)

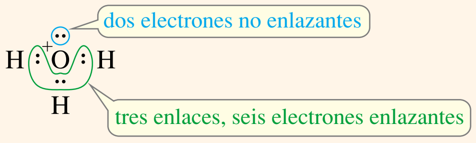


SOLUCIÓN

Cada átomo de hidrógeno del metano tiene un par enlazante de electrones (dos electrones compartidos). La mitad de los dos electrones compartidos es un electrón de valencia y es lo que el hidrógeno necesita para ser neutro. Los átomos de hidrógeno con un enlace son neutros formalmente: CF $= 1 - 0 - 1 = 0$.

El átomo de carbono tiene cuatro pares de electrones enlazantes (ocho electrones). La mitad de los ocho electrones compartidos, esto es, cuatro electrones son los que el carbono (grupo IVA) necesita para ser neutro. El carbono es formalmente neutro cuando tiene cuatro enlaces: CF $= 4 - 0 - \frac{1}{2}(8) = 0$.

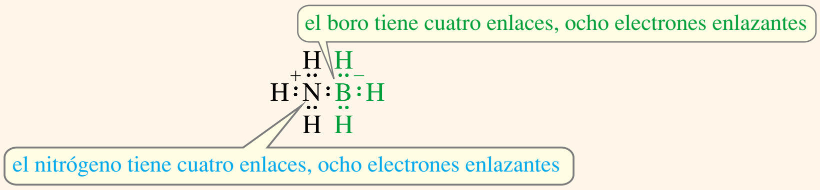
(b) Ión hidronio, H_3O^+



SOLUCIÓN

Cuando se representa la estructura de Lewis para este ión, se utilizan ocho electrones: seis del oxígeno y tres de los hidrógenos, menos uno porque el ión tiene una carga positiva. Cada hidrógeno tiene un enlace y es formalmente neutro. El oxígeno está rodeado por un octeto, con seis electrones enlazantes y dos electrones no enlazantes. La mitad de los electrones enlazantes más todos los electrones no enlazantes contribuyen a la carga: $6/2 + 2 = 5$; pero el oxígeno (grupo VIA) necesita seis electrones de valencia para ser neutro, por este motivo, el átomo de oxígeno tiene una carga formal de $+1$: CF $= 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$.

(c) H_3N-BH_3



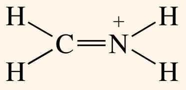
SOLUCIÓN

Éste es un compuesto neutro donde los átomos individuales están cargados formalmente. La estructura de Lewis muestra que tanto el nitrógeno como el boro tienen cuatro pares de electrones enlazantes. Los dos átomos, boro y nitrógeno, tienen $8/2 = 4$ electrones que contribuyen a sus cargas. El nitrógeno (grupo V) necesita cinco electrones de valencia para ser neutro, por lo que su carga formal es $+1$. El boro (grupo III) sólo necesita tres electrones de valencia para ser neutro, por lo que su carga formal es -1.

$$\text{Nitrógeno:} \quad CF = 5 - 0 - \tfrac{1}{2}(8) = +1$$

$$\text{Boro:} \quad CF = 3 - 0 - \tfrac{1}{2}(8) = -1$$

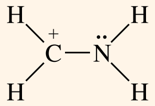
(d) $[H_2CNH_2]^+$



SOLUCIÓN

En esta estructura, tanto el carbono como el nitrógeno tienen cuatro pares de electrones enlazantes. Con cuatro enlaces, el carbono es formalmente neutro; no obstante, el nitrógeno es del grupo V, por lo que su carga positiva formal es: $CF = 5 - 0 - 4 = +1$.

Este compuesto también podría ser representado con la siguiente estructura de Lewis:



En esta estructura, el átomo de carbono tiene tres enlaces con seis electrones enlazantes que, si se dividen entre dos, $6/2 = 3$, se observa que el carbono tiene un electrón menos de los cuatro que necesita para ser neutro formalmente: $CF = 4 - 0 - \tfrac{1}{2}(6) = +1$.

El nitrógeno tiene seis electrones enlazantes y dos electrones no enlazantes. Si se hace el cálculo $6/2 + 2 = 5$, se observa que el nitrógeno es neutro en esta segunda estructura:

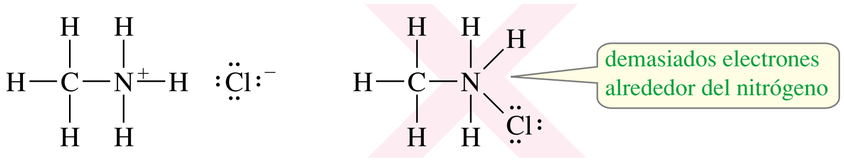
$$CF = 5 - 2 - \tfrac{1}{2}(6) = 0$$

El significado de estas dos estructuras de Lewis se discute en la Sección 1.9.

La mayoría de los compuestos orgánicos sólo contienen un número pequeño de elementos bastante comunes, normalmente con el octeto de electrones completo. La tabla resumen de la página siguiente indica la naturaleza de los enlaces más habituales, utilizando líneas para representar los pares de electrones enlazantes. Utilice estas reglas de cálculo de las cargas formales para comprobar las cargas que se dan en las estructuras. Si las estructuras se entienden bien, será fácil representar los compuestos orgánicos y sus iones de forma rápida y correcta.

1.8 Estructuras iónicas

Algunos compuestos orgánicos contienen enlaces iónicos. Por ejemplo, la estructura del cloruro de metilamonio (CH_3NH_3Cl) no se puede representar si solamente se utilizan enlaces covalentes; esto requeriría que el nitrógeno tuviese cinco enlaces, lo que implicaría diez electrones en la capa de valencia. La estructura correcta contiene un ión cloruro enlazado iónicamente al resto de la estructura.



cloruro de metilamonio — no se puede representar mediante enlaces covalentes

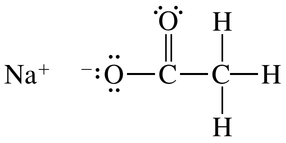
RESUMEN **Modelos de enlace más frecuentes en los compuestos e iones orgánicos**

Átomo	*Electrones de valencia*	*Cargado positivamente*	*Neutro*	*Cargado negativamente*
B	3		—B— (no octeto)	—B⁻—
C	4	—C⁺— (no octeto)	—C—	—C̈⁻—
N	5	—N⁺—	—N̈—	—N̈⁻—
O	6	—Ö⁺—	—Ö—	—Ö:⁻
halógeno	7	—Cl⁺—	—Cl:	:Cl:⁻

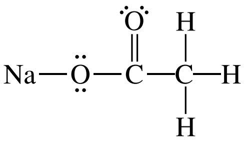
SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Esta tabla es muy importante. Haz un número de problemas suficientes como para familiarizarte con estos modelos de enlace, tal que puedas saber cuándo otros modelos son incorrectos o bien inusuales.

Algunas moléculas se pueden representar tanto en forma covalente como iónica. Por ejemplo, el acetato de sodio ($NaOCOCH_3$) se puede representar tanto con un enlace covalente como con un enlace iónico entre el sodio y el oxígeno. Como el sodio normalmente forma enlaces iónicos con el oxígeno (NaOH), la estructura con enlace iónico es la que se prefiere. En general, los enlaces entre átomos con gran diferencia de electronegatividad (2 o más) normalmente se representan como compuestos iónicos.



más común



menos común

PROBLEMA 1.6

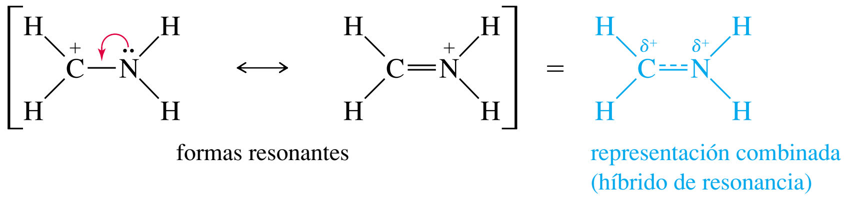
Dibuje las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos e iones, diciendo cuál es su carga formal apropiada:

(a) $[CH_3OH_2]^+$
(b) NH_4Cl
(c) $(CH_3)_2NH_2Cl$
(d) $NaOCH_3$
(e) $^+CH_3$
(f) $^-CH_3$
(g) $NaBH_4$
(h) $NaBH_3CN$
(i) $(CH_3)_2O—BF_3$
(j) $[HONH_3]^+$
(k) $KOC(CH_3)_3$
(l) $[H_2C{=}OH]^+$

1.9 Resonancia

1.9A Híbridos de resonancia

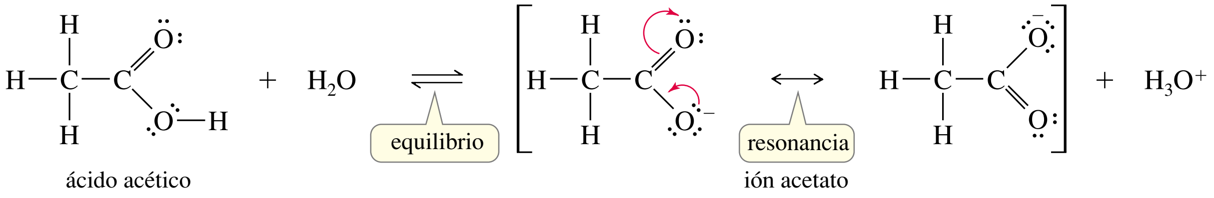
Algunas de las estructuras de los compuestos no es adecuado representarlas mediante una sola estructura de Lewis. Cuando son posibles dos o más estructuras de enlace de valencia, que difieren sólo en la colocación de los electrones, la molécula suele mostrar características de las dos estructuras. A estas estructuras diferentes se las conoce como **estructuras de resonancia** o **formas resonantes,** ya que no son compuestos diferentes, sino formas diferentes de representar el mismo compuesto. La molécula real se dice que corresponde a un **híbrido de resonancia** de sus formas resonantes. En el Problema resuelto 1.1(d) se mostró cómo el ión $[H_2CNH_2]^+$ se podía representar por cualquiera de las siguientes formas de resonancia:



La estructura real de este ión es un híbrido de resonancia de las dos estructuras. En la molécula real, la carga positiva esta **deslocalizada** (extendida) entre el átomo de carbono y el de nitrógeno. En la forma resonante de la izquierda, la carga positiva está en el carbono, pero el carbono no tiene un octeto. Los electrones no enlazantes del nitrógeno se pueden mover por el enlace (tal como indica la flecha roja) dando una segunda estructura con un doble enlace entre el nitrógeno que tiene carga positiva y el carbono que posee un octeto. La representación combinada de las dos formas de resonancia en una sola representación da lugar a una carga compartida entre el nitrógeno y el carbono.

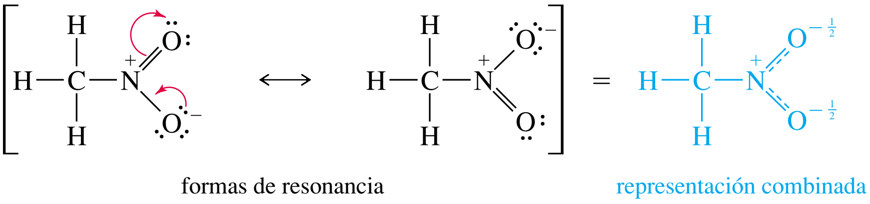
El extender la carga positiva sobre dos átomos hace que el ión sea más estable que en el caso de que la carga positiva estuviera localizada solamente sobre el carbono o sobre el nitrógeno. Se dice que este catión está **estabilizado por resonancia**. La resonancia es más importante cuando permite que una carga esté deslocalizada entre dos o más átomos, como en el ejemplo mencionado.

La estabilización por resonancia desempeña un papel crucial en la química orgánica, especialmente en la química de compuestos que tienen dobles enlaces. Se usará frecuentemente el concepto de resonancia a lo largo de este curso. Por ejemplo, la acidez del ácido acético (*véase* abajo) se incrementa por efecto de la resonancia. Cuando el ácido acético pierde un protón, el ión acetato resultante tiene una carga negativa deslocalizada sobre los dos átomos de oxígeno. Cada átomo de oxígeno posee la mitad de la carga negativa y su deslocalización estabiliza el ión. Cada uno de los enlaces carbono-oxígeno es intermedio entre un enlace doble y un enlace sencillo, por lo que se dice que su *orden de enlace* es de $1\frac{1}{2}$.



Se usará una sola flecha con doble punta entre las formas de resonancia (a menudo puestas entre corchetes) para indicar que la estructura real es un híbrido de las estructuras de Lewis representadas. Por otra parte, un equilibrio se representará por dos flechas con sentidos opuestos.

Algunas moléculas sin carga también tienen estructuras de resonancia estabilizadas con la misma carga formal positiva y negativa. Se pueden representar dos estructuras de Lewis para el nitrometano (CH_3NO_2), pero las dos estructuras tienen una caga positiva formal en el nitrógeno y una carga negativa en uno de los oxígenos. Por tanto, el nitrometano tiene una carga positiva en el átomo de nitrógeno y una carga negativa extendida por igual sobre los dos átomos de oxígeno. Los enlaces N—O están entre un enlace sencillo y uno doble, tal como se indica en la representación combinada siguiente:

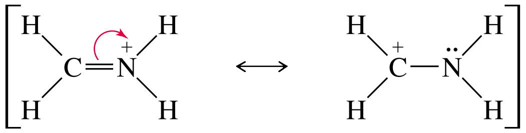


Recuerde que las formas de resonancia individuales no existen como especies químicas independientes. La molécula no «resuena» entre esas estructuras, es un híbrido con

características de ambas estructuras. Una analogía sería una mula, que es un híbrido de un caballo y un burro. La mula no «resuena» entre parecerse a un caballo o a un burro; simplemente es una mula, con el amplio dorso de un caballo y las grandes orejas de un burro.

1.9B Contribución mayor o menor de las formas resonantes al híbrido de resonancia

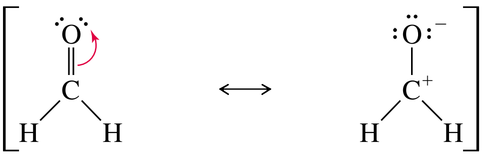
Dos o más estructuras de Lewis correctas para un mismo compuesto pueden o no representar distribuciones de electrones de igual energía. A pesar de que formas de resonancia separadas no existen, se pueden estimar sus energías relativas como si existieran. La mayoría de las formas de resonancia estables son representaciones más cercanas de la molécula real que las menos estables. Las dos formas de resonancia del apartado anterior, para el ión acetato, tienen enlaces similares e idéntica energía. Lo mismo se puede decir para las dos formas de resonancia del nitrometano. Las formas de resonancia siguientes, por el contrario, tienen enlaces diferentes.



contribuyente mayor   contribuyente menor

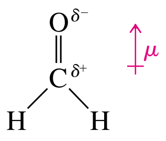
Las estructuras anteriores no tienen la misma energía estimada. La primera estructura tiene la carga positiva en el nitrógeno. La segunda tiene la carga positiva en el carbono, y el átomo de carbono no posee un octeto completo. La primera estructura es más estable ya que tiene un enlace adicional y todos los átomos tienen octetos completos. Muchos iones estables tienen una carga positiva en el átomo de nitrógeno con cuatro enlaces (*véase* la tabla resumen de la página 13). A la forma de resonancia más estable se la conoce como la **contribuyente mayor** y a la forma menos estable como la **contribuyente menor**. La estructura del compuesto real se parece más al contribuyente mayor que al contribuyente menor.

Muchas moléculas orgánicas tienen contribuyentes de resonancia mayor y menor. El formaldehído ($H_2C{=}O$) se puede representar con una carga negativa en el oxígeno, equilibrada por una carga positiva en el carbono. Esta forma de resonancia polar tiene mayor energía estimada que la estructura con doble enlace, porque tiene separación de cargas, menos enlaces y un átomo de carbono cargado positivamente con un octeto incompleto. La estructura con cargas separadas es solamente un contribuyente menor, pero ayuda a explicar por qué el enlace C═O del formaldehído es muy polar, con una carga positiva parcial en el carbono y una carga negativa parcial en el oxígeno. El mapa de potencial electrostático (MPE) también muestra una región rica en electrones (rojo) alrededor del oxígeno y una región pobre en electrones (azul) alrededor del carbono en el formaldehído.

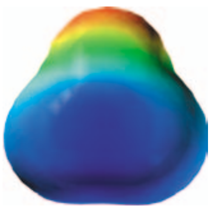


todos los átomos con octetos completos, no hay separación de cargas (contribuyente mayor)

carbono sin octeto completo, separación de cargas (contribuyente menor)



momento dipolar



MPE del formaldehído

Cuando se representan las formas de resonancia, se intenta dibujar estructuras que sean lo más bajas posible en energía. Las mejores candidatas son las que tienen un número máximo de octetos y el máximo número de enlaces. Además, las estructuras tienen que tener la mínima cantidad de separación de cargas.

Sólo los electrones pueden estar deslocalizados. Al contrario que los electrones, los núcleos no pueden estar deslocalizados, deben permanecer en el mismo lugar, con las mismas distancias de enlace y los mismos ángulos en todos los contribuyentes a la resonancia. Las reglas generales siguientes serán útiles para representar estructuras de resonancias.

SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Para comparar las formas de resonancia se pueden utilizar los siguientes criterios, comenzando por el más importante:

1. Tantos octetos como sea posible.
2. Tantos enlaces como sea posible.
3. Si hay carga negativa se coloca en los átomos electronegativos.
4. La menor separación de cargas posible.

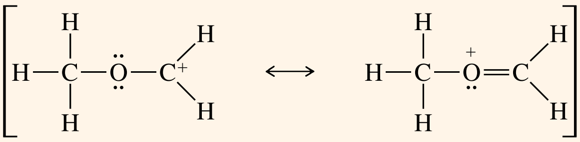
1. Todas las estructuras de resonancia deben ser estructuras de Lewis válidas para el compuesto.
2. Sólo se puede cambiar la posición de los electrones de una estructura a otra (los electrones de los dobles enlaces y pares solitarios son los que se cambian con más frecuencia). El núcleo no se puede cambiar de posición y los ángulos de enlace han de ser los mismos.
3. El número de electrones desapareados (si hay alguno) debe permanecer igual. La mayoría de los compuestos estables no tienen electrones desapareados y todos los electrones deben permanecer apareados en todas las estructuras de resonancia.
4. El contribuyente mayor a la resonancia es el que tiene menor energía.
   Los buenos contribuyentes generalmente tienen todos los octetos satisfechos, con el máximo número de enlaces covalentes que sea posible y con una separación de cargas lo menor posible. Las cargas negativas son más estables en los átomos más electronegativos.
5. La estabilización por resonancia es más importante cuando sirve para deslocalizar una carga entre dos o más átomos.

PROBLEMA RESUELTO 1.2

Para cada uno de los siguientes compuestos, represente las formas de resonancia importantes. Indique qué estructuras tienen contribuyentes mayores y menores, o si tienen la misma energía.

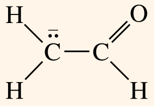
(a) $[CH_3OCH_2]^+$

SOLUCIÓN

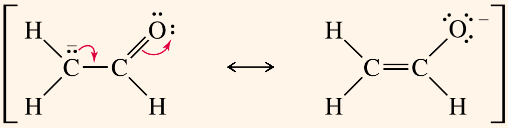


contribuyente menor — contribuyente mayor

La primera estructura (menor) tiene un átomo de carbono con sólo seis electrones a su alrededor. La segunda estructura (mayor) tiene octetos en todos los átomos y un enlace adicional.

(b) 

SOLUCIÓN

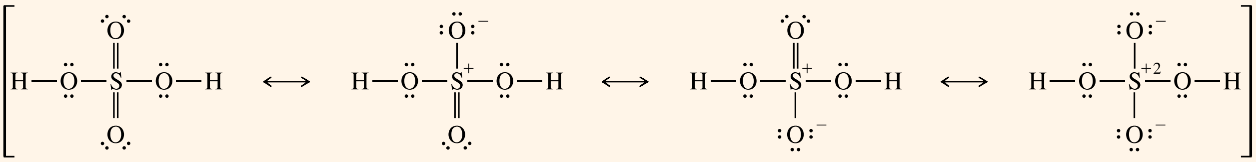


contribuyente menor — contribuyente mayor

Las dos estructuras tienen octetos en el átomo de oxígeno y en el de carbono, y tienen el mismo número de enlaces. La primera estructura tiene la carga negativa en el carbono y la segunda la tiene en el oxígeno. El oxígeno es más electronegativo que el carbono, por lo tanto, la segunda estructura es el contribuyente mayor.

(c) H_2SO_4

SOLUCIÓN



La primera estructura, con más enlaces y menor separación de carga, es posible porque el azufre es un elemento de la tercera fila de la tabla periódica con orbitales *d* accesibles, lo que le da la posibilidad de expandir aparentemente su octeto. Por ejemplo, el SF_6 es un compuesto estable con 12 electrones alrededor del azufre. Sin embargo, algunos cálculos teóricos sugieren que la última estructura representada, con octetos en todos los átomos, podría ser la contribuyente mayor a la resonancia. No se puede predecir siempre el contribuyente mayor de un híbrido de resonancia.

PROBLEMA 1.7

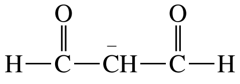
Represente las formas de resonancia importantes de las siguientes moléculas e iones:

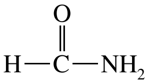
(a) CO_3^{2-} **(b)** NO_3^- **(c)** NO_2^- **(d)** $H_2C{=}CH{-}CH_2^+$
(e) $H_2C{=}CH{-}CH_2^-$ **(f)** SO_4^{2-} **(g)** $[CH_3C(OCH_3)_2]^+$

PROBLEMA 1.8

Para cada uno de los siguientes compuestos, represente las formas de resonancia importantes. Indique qué estructuras son las contribuyentes mayores y menores a la resonancia, o si tienen la misma energía.

(a) $[H_2CNO_2]^-$ **(b)** $H_2C{=}CH{-}NO_2$ **(c)** $[H_2COH]^+$
(d) H_2CNN **(e)** $[H_2CCN]^-$ **(f)** $H_2N{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH{-}NH_2$

(g) 

(h) 

SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Cuando se representan formas de resonancia para iones, observe cómo se puede deslocalizar la carga entre varios átomos. Intente colocar una carga negativa sobre elementos electronegativos como el oxígeno y el nitrógeno. Intente, así mismo, colocar una carga positiva sobre todos los carbonos que sea posible, pero especialmente sobre los átomos que puedan alojar la carga positiva y tener un octeto completo; por ejemplo, el oxígeno (con tres enlaces) o el nitrógeno (con cuatro enlaces).

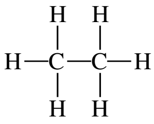
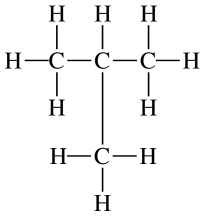
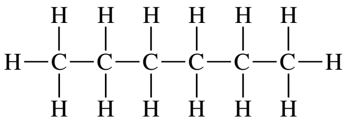
1.10 Fórmulas estructurales

Los químicos orgánicos utilizan varias clases de fórmulas para representar los compuestos orgánicos. Algunas de estas fórmulas incluyen una notación específica que requiere una explicación. Las **fórmulas estructurales** indican qué átomos están enlazados a otros. Hay dos tipos de fórmulas estructurales: las estructuras de Lewis completas y las fórmulas estructurales condensadas. Además, hay varias formas de representar fórmulas estructurales condensadas. Según se ha visto, una estructura de Lewis simboliza un par de electrones enlazantes como un par de puntos o como una línea (—). Los pares solitarios de electrones se muestran como pares de puntos.

1.10A Fórmulas estructurales condensadas

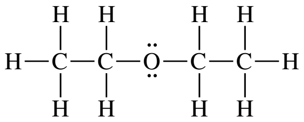
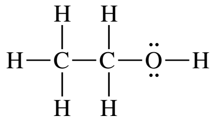
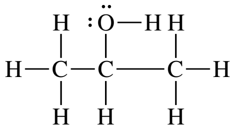
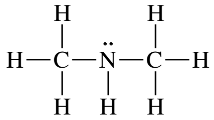
Las **fórmulas estructurales condensadas** (Tabla 1.2) se representan sin mostrar todos los enlaces individuales. En una estructura condensada, cada átomo central se representa junto a los átomos a los que está enlazado. Los átomos enlazados a un átomo central a menudo se escriben a continuación del átomo central (CH_3CH_3 en lugar de $H_3C{-}CH_3$) incluso aunque no sea el orden del verdadero enlace. En muchos casos, si hay dos o más grupos idénticos, se puede utilizar un paréntesis y un subíndice para representar a todos estos grupos. Los electrones no enlazantes raramente se representan en las fórmulas estructurales condensadas.

TABLA 1.2 Ejemplos de fórmulas estructurales condensadas

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
etano		CH_3CH_3
isobutano		$(CH_3)_3CH$
n-hexano		$CH_3(CH_2)_4CH_3$

(continúa en la página siguiente)

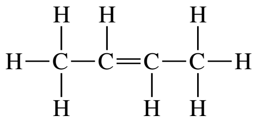
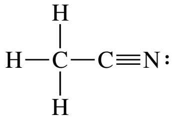
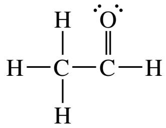
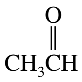
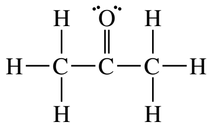
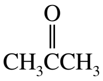
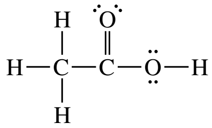
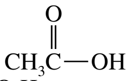
TABLA 1.2 *(continuación)*

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
dietil éter		$CH_3CH_2OCH_2CH_3$ o $CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3$ o $(CH_3CH_2)_2O$
etanol		CH_3CH_2OH
alcohol isopropílico		$(CH_3)_2CHOH$
dimetilamina		$(CH_3)_2NH$

Cuando se escribe una fórmula estructural condensada para un compuesto que contiene enlaces dobles o triples, los enlaces múltiples con frecuencia se representan igual que en las estructuras de Lewis. La Tabla 1.3 muestra ejemplos de fórmulas estructurales condensadas que contienen enlaces múltiples. Observe que el grupo —CHO de un aldehído y el grupo —COOH de un ácido carboxílico se enlazan de forma diferente a como sugiere la notación condensada.

Como se puede observar en las Tablas 1.2 y 1.3, la diferencia entre una fórmula estructural de Lewis completa y una fórmula estructural condensada puede ser confusa. Los químicos con frecuencia representan las fórmulas con algunas partes condensadas y otras

TABLA 1.3 Fórmulas estructurales condensadas para dobles y triples enlaces

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
2-buteno		$CH_3CHCHCH_3$ o $CH_3CH{=}CHCH_3$
acetonitrilo		CH_3CN o $CH_3C{\equiv}N$
acetaldehído		CH_3CHO o 
acetona		CH_3COCH_3 o 
ácido acético		CH_3COOH o  o CH_3CO_2H

completamente desarrolladas. El estudiante debería trabajar con las diferentes formas de representar las fórmulas para entender su significado.

PROBLEMA 1.9

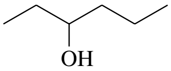
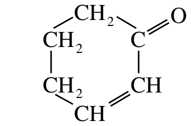
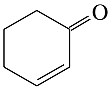
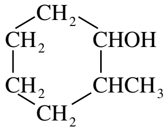
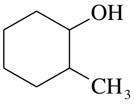
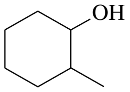
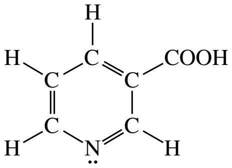
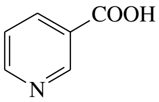
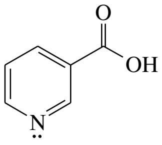
Represente las estructuras de Lewis completas para las siguientes fórmulas estructurales condensadas:

(a) $CH_3(CH_2)_3CH(CH_3)_2$ **(b)** $(CH_3)_2CHCH_2Cl$ **(c)** $CH_3CH_2COCHCH_2$
(d) CH_3CH_2CHO **(e)** CH_3COCN **(f)** $(CH_3)_3CCOOH$ **(g)** $(CH_3CH_2)_2CO$

1.10B Fórmulas lineoangulares

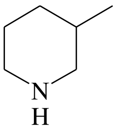
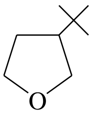
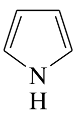
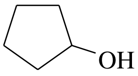
Otra forma de representar las estructuras orgánicas es la **fórmula lineoangular**, algunas veces llamada **estructura esquelética** o de barras. Las fórmulas lineoangulares con frecuencia se usan en los compuestos cíclicos y muy ocasionalmente en los lineales. En una fórmula lineoangular, los enlaces están representados por líneas y los átomos de carbono vienen dados por los vértices o puntos de encuentro de dos líneas, o el punto del principio o final de la línea en el caso de los extremos. Los átomos de nitrógeno, de oxígeno y los halógenos se escriben con su símbolo, pero los átomos de hidrógeno frecuentemente no se simbolizan a no ser que vayan unidos a elementos que se han simbolizado. Se supone que cada átomo de carbono tiene los suficientes átomos de hidrógeno para que el total de sus enlaces sea cuatro. Los electrones no enlazantes raramente se representan. La Tabla 1.4 muestra algunos ejemplos de estas representaciones lineoangulares.

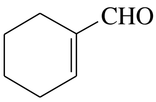
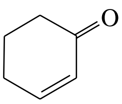
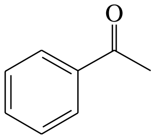
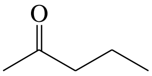
TABLA 1.4 Ejemplos de representaciones lineoangulares

Compuesto	Estructura condensada	Fórmula lineoangular
hexano	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	
2-hexeno	$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$	
3-hexanol	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$	
2-ciclohexenona		
2-metilciclohexanol		 o 
ácido nicotínico (vitamina, también llamada niacina)		 o 

PROBLEMA 1.10

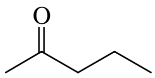
Escriba la estructura de Lewis correspondiente a las siguientes estructuras lineoangulares:

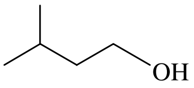
(a)  **(b)**  **(c)**  **(d)** 

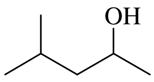
(e)  **(f)**  **(g)**  **(h)** 

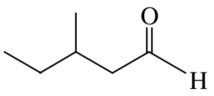
PROBLEMA 1.11

Representar las fórmulas estructurales condensadas correspondientes a las siguientes estructuras lineoangulares:

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

1.11 Fórmulas moleculares y fórmulas empíricas

Antes de poder escribir las posibles fórmulas estructurales de un compuesto, se necesita saber su fórmula molecular. La **fórmula molecular** simplemente informa del número de átomos de cada elemento que hay en una molécula de un compuesto. Por ejemplo, la fórmula molecular del 1-butanol es $C_4H_{10}O$.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

1-butanol, fórmula molecular $C_4H_{10}O$

Cálculo de la fórmula empírica Las fórmulas moleculares se pueden determinar mediante un proceso que consta de dos pasos. El primer paso es la determinación de la **fórmula empírica**, o relación relativa entre los elementos presentes en la molécula. Suponga, por ejemplo, que en un compuesto desconocido, por análisis elemental cuantitativo, se encontró que contenía un 40.00% de carbono y un 6.67% de hidrógeno. La masa restante, 53.33%, se supone que era oxígeno. Para pasar esos números a una fórmula empírica, se puede seguir un procedimiento simple:

1. Suponga que la muestra contiene 100 g, por lo que los valores porcentuales dan el número de gramos de cada elemento. Dividiendo el número de gramos de cada elemento por la masa atómica se obtiene el número de moles de ese átomo en los 100 g de muestra.
2. Divida cada uno de los números de moles obtenidos en el paso anterior por el número más pequeño y redondee a la cifra entera más próxima. Este paso ha de conducir a la relación existente, expresada en números enteros, entre los elementos de la molécula.

Para el compuesto desconocido, con los datos anteriores y siguiendo los pasos indicados, se obtendrían los siguientes resultados:

$$\frac{40.0 \text{ g C}}{12.0 \text{ g/mol}} = 3.33 \text{ mol C}; \quad \frac{3.33 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} = 1$$

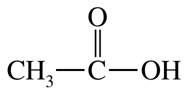
$$\frac{6.67 \text{ g H}}{1.01 \text{ g/mol}} = 6.60 \text{ mol H}; \quad \frac{6.60 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} = 1.98 \cong 2$$

$$\frac{53.3 \text{ g O}}{16.0 \text{ g/mol}} = 3.33 \text{ mol O}; \quad \frac{3.33 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} = 1$$

En el primer cálculo se divide el número de gramos de carbono por 12, el número de gramos de hidrógeno por 1 y el número de gramos de oxígeno por 16. Se comparan los resultados dividiendo todos los valores obtenidos por el número más pequeño, 3.33. El resultado final da una relación de un átomo de carbono por dos de hidrógeno y uno de oxígeno. Este resultado nos dice que la fórmula empírica es $C_1H_2O_1$ o CH_2O, que muestra solamente la relación de los elementos. La fórmula molecular puede ser un múltiplo cualquiera de la fórmula empírica, porque cualquier múltiplo también tiene la misma relación numérica entre los átomos de sus elementos. Fórmulas moleculares posibles son CH_2O, $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_4$, etc.

Cálculo de la fórmula molecular ¿Cómo se sabe cuál es la fórmula molecular correcta? Se puede elegir el verdadero múltiplo de la fórmula empírica cuando se conoce la masa molecular. Las masas moleculares de una sustancia se pueden determinar por métodos como el *descenso crioscópico* o el *aumento ebulloscópico* de un disolvente cuando contiene la sustancia desconocida a una concentración molal. Si el compuesto es volátil, se puede convertir en gas y utilizar su volumen para determinar el número de moles por la *ley de los gases ideales*. En la actualidad existen métodos entre los que se incluye la *espectrometría de masas*, que será tratada en el Capítulo 11.

Para el ejemplo anterior (fórmula empírica: CH_2O) supondremos que la masa molecular es aproximadamente 60. La masa de una unidad de CH_2O es 30, por lo que el compuesto contendrá el doble número de átomos. La fórmula molecular será $C_2H_4O_2$. Este compuesto podría ser el ácido acético.



ácido acético, $C_2H_4O_2$

En los Capítulos 12, 13 y 15 se usarán técnicas espectroscópicas para determinar la estructura completa de un compuesto una vez que se conozca su fórmula molecular.

PROBLEMA 1.12

Escriba la fórmula empírica y la fórmula molecular a partir de los análisis elementales siguientes. En cada caso, proponga al menos una estructura que corresponda a la fórmula molecular.

	C	*H*	*N*	*Cl*	*PM*(*)
(a)	40.0%	6.67%	0	0	90
(b)	32.0%	6.67%	18.7%	0	75
(c)	37.2%	7.75%	0	55.0%	64
(d)	38.4%	4.80%	0	56.8%	125

(*) Peso molecular.

SUGERENCIA

PARA RESOLVER PROBLEMAS

Si un análisis elemental no suma el 100%, el porcentaje que falta se supone que es de oxígeno.

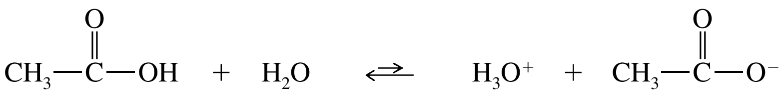
1.12 Ácidos y bases de Arrhenius

Las propiedades y la reactividad de los ácidos y de las bases son fundamentales para el estudio de la química orgánica. Hay que saber exactamente qué quieren decir los términos **ácido** y **base**. La mayoría de la gente estaría de acuerdo en que el H_2SO_4 es un ácido y el NaOH una base. ¿El BF_3 es un ácido o es una base? ¿El etileno ($H_2C{=}CH_2$) es un ácido o una base? Para responder a estas preguntas se necesitan entender las tres definiciones diferentes de los ácidos y de las bases: la definición de Arrhenius, la de Brönsted-Lowry y la de Lewis.

La primera clasificación de los compuestos ácidos se hizo basándose en su sabor agrio. Los términos latinos *acidus* (agrio) y *acetum* (vinagre) dieron lugar a los términos actuales de *ácido* y *ácido acético*. Los compuestos alcalinos (bases) eran sustancias que neutralizaban a los ácidos, tales como la caliza y las cenizas de las plantas (en árabe, *al kalai*).

La *teoría de Arrhenius* se desarrolló al final del siglo diecinueve y definía los ácidos como sustancias que se disocian en el agua para formar iones H_3O^+. Se asumió que los ácidos más fuertes, tales como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), se disociaban mucho más que los ácidos débiles, tales como el ácido acético (CH_3COOH).

$$\underset{\text{ácido sulfúrico}}{H_2SO_4} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$



ácido acético

Según la definición de Arrhenius, las bases son sustancias que se disocian en solución acuosa para formar iones hidroxilo. Por otra parte se consideró que las bases fuertes, tales como el NaOH, se disociaban más que las débiles o que aquellas que se disuelven moderadamente, como el $Mg(OH)_2$.

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ OH^-$$

La acidez o basicidad de una solución acuosa (agua) de una sustancia se mide por la concentración de H_3O^+ en dicha disolución. Este valor también permite conocer implícitamente la concentración de OH^-, ya que estas dos concentraciones están relacionadas entre sí por la constante de ionización del agua:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 24°\text{C})$$

En las soluciones neutras la concentración de $[H_3O^+]$ y de $[OH^-]$ son iguales,

$$[H_3O^+] \quad = \quad [OH^-] \quad = \quad 1.0 \times 10^{-7}\,M \qquad \text{en una solución neutra}$$

Las soluciones ácidas y básicas poseen un exceso de $[H_3O^+]$ o de $[OH^-]$, respectivamente.

$$\text{ácidas:} \quad [H_3O^+] \ > \ 10^{-7}\,M \quad \text{y} \quad [OH^-] \ < \ 10^{-7}\,M$$
$$\text{básicas:} \quad [H_3O^+] \ < \ 10^{-7}\,M \quad \text{y} \quad [OH^-] \ > \ 10^{-7}\,M$$

Como estas concentraciones pueden abarcar un amplio rango de valores, la acidez o basicidad de una solución normalmente se mide en escala logarítmica. El **pH** se define como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la concentración de H_3O^+.

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$$

Una solución neutra tiene un pH de 7, una solución ácida tiene un pH menor que 7 y una solución básica tiene un pH mayor que 7.

PROBLEMA 1.13

Calcule el pH de las siguientes soluciones:
(a) 5.00 g de HBr en 100 mL de solución acuosa.
(b) 1.50 g de NaOH en 50 mL de solución acuosa.

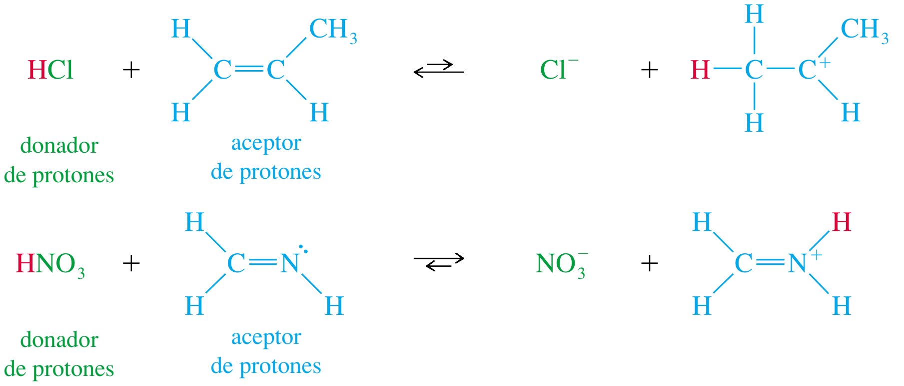
La definición de Arrhenius fue una contribución importante para poder entender muchos ácidos y muchas bases, pero no explica por qué un compuesto como el amoniaco (NH_3) neutraliza los ácidos, a pesar de no tener un ión hidróxido en su fórmula molecular. En la Sección 1.13 se explica una teoría más versátil de ácidos y bases que incluye al amoniaco y a una variedad más amplia de ácidos y bases orgánicos.

1.13 Ácidos y bases de Brönsted-Lowry

En 1923, Brönsted y Lowry definieron los ácidos y las bases teniendo en cuenta su capacidad de liberar o captar protones, respectivamente. Un **ácido de Brönsted-Lowry** es *cualquier especie que puede donar un protón*, y **una base de Brönsted-Lowry** es *cualquier especie que puede aceptar un protón*. Estas definiciones también incluyen todos los ácidos y bases de Arrhenius, ya que los compuestos que se disocian para dar H_3O^+ son donadores de protones y los compuestos que se disocian para dar OH^- son aceptores de protones (el ión hidróxido acepta un protón para formar H_2O).

Además de los ácidos y bases de Arrhenius, la definición de Brönsted-Lowry incluye también las bases que no tienen iones hidróxido, y que pueden aceptar protones. Observa los ejemplos siguientes de ácidos capaces de ceder protones a las bases. El NaOH es una base tanto si se considera la definición de Arrhenius o la de Brönsted-Lowry. Los tres ejemplos siguientes son bases de Brönsted-Lowry pero no bases de Arrhenius, ya que no tienen iones hidróxido.

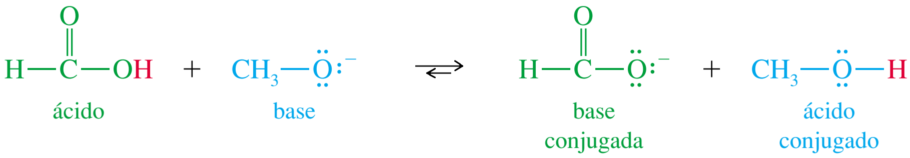
HCl donador de protones	+	$NaOH$ aceptor de protones	$\rightleftarrows$	$NaCl$	+	HOH
H_2SO_4 donador de protones	+	$:NH_3$ aceptor de protones	$\rightleftarrows$	HSO_4^-	+	$H{-}\overset{+}{N}H_3$



Cuando una base acepta un protón, se convierte en un ácido capaz de devolver ese protón. Cuando un ácido cede un protón, se convierte en una base capaz de aceptar de nuevo ese protón. Uno de los principios más importantes de la definición de Brönsted-Lowry es el concepto de **ácidos** y **bases conjugados**. Por ejemplo, el NH_3 y el NH_4^+ forman un par de ácido y base conjugados; el NH_3 es la base, cuando acepta un protón, se transforma en el ácido conjugado, NH_4^+. Muchos compuestos (por ejemplo, el agua) pueden reaccionar como un ácido o como una base. A continuación se dan algunos ejemplos de pares ácido-base conjugados:

$$\underset{\text{ácido}}{H_2SO_4} + \underset{\text{base}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base conjugada}}{HSO_4^-} + \underset{\text{ácido conjugado}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{ácido}}{H_2O} + \underset{\text{base}}{:NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{base conjugada}}{^-OH} + \underset{\text{ácido conjugado}}{NH_4^+}$$



1.13A Fuerza de los ácidos

La fuerza de un ácido de Brönsted-Lowry se expresa de forma similar a la definición de Arrhenius, teniendo en cuenta su grado de ionización en agua. La reacción general de un ácido (HA) con agua es la siguiente:

$$\underset{\text{ácido}}{HA} + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + \underset{\text{base}}{A^-} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

(HA y A^-: par ácido-base conjugado)

A la K_a se la conoce con el nombre de *constante de disociación del ácido* y su valor indica la fuerza relativa del ácido. Cuanto más fuerte es el ácido, más se disocia, dando un valor de K_a mayor. Las constantes de disociación de un ácido varían en un intervalo amplio. Los ácidos fuertes se ionizan casi completamente en agua y sus constantes de disociación son superiores a 1. La mayoría de los ácidos orgánicos son ácidos débiles, con valores de K_a menores que 10^{-4}. Muchos compuestos orgánicos son ácidos extremadamente débiles; por ejemplo, el metano y el etano tienen un carácter ácido muy débil, su K_a es inferior a 10^{-40}.

Debido a este amplio margen de valores, las constantes de disociación ácida frecuentemente se expresan en escala logarítmica. El pK_a de un ácido se define de forma parecida al pH: logaritmo (en base 10), con signo negativo, de la K_a.

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

PROBLEMA RESUELTO 1.3

Calcule la K_a y el pK_a del agua.

SOLUCIÓN

El equilibrio que define la K_a del agua es:

$$\underset{\text{ácido (HA)}}{H_2O} + \underset{\text{disolvente}}{H_2O} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + \underset{\text{base conjugada }(A^-)}{OH^-}$$

El agua se comporta en esta disolución como ácido y como disolvente. La expresión del equilibrio es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Donde $[H_3O^+]$ [OH] $= 1.00 \times 10^{-14}$, constante del producto de ionización del agua.

La concentración de moléculas de H_2O en el agua simplemente es el número de moles de agua en 1 L (aproximadamente 1 kg).

$$\frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55.6 \text{ mol/L}$$

Haciendo la sustitución:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{55.6} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

El logaritmo de 1.8×10^{-16} es -15.7, por lo que el pK_a del agua es 15.7.

SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS

En la mayor parte de los casos, el pK_a de un ácido coincide con el valor del pH de un ácido disociado en un 50%. A un pH menor (más ácido), el ácido estará menos disociado; a un pH mayor (más básico), el ácido estará más disociado.

Los ácidos fuertes generalmente tienen valores de pK_a próximos a 0 y los ácidos débiles, como la mayoría de los ácidos orgánicos, tienen valores superiores a 4. *Los ácidos más débiles tienen valores de pK_a más elevados*. La Tabla 1.5 recoge los valores de K_a y pK_a de algunos de los compuestos inorgánicos y orgánicos más habituales. Observa que los valores de pK_a aumentan cuando los valores de K_a disminuyen.

PROBLEMA 1.14

El amoniaco se encuentra en la Tabla 1.5 de dos formas, la forma básica y su ácido conjugado.

(a) Explique cómo el amoniaco puede actuar como base y como ácido. ¿Cuál de estas dos formas es más habitual en las soluciones acuosas?

(b) Explique por qué el agua puede actuar como ácido y como base.

(c) Explique por qué el metanol (CH_3OH) puede comportarse como ácido y como base. Escriba una ecuación para la reacción del metanol con el ácido sulfúrico.

1.13B Fuerza de las bases

La fuerza de un ácido es inversa a la fuerza de su base conjugada. Si un ácido (HA) es fuerte, su base conjugada (A^-) será débil, al ser estable en su forma aniónica; de lo contrario, el ácido HA no perdería fácilmente sus protones. Por lo tanto, la base conjugada de un ácido fuerte será una base débil. Por otra parte, si un ácido es débil, su conjugado es una base fuerte.

$$\underset{\text{ácido fuerte}}{HCl} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{base débil}}{Cl^-}$$

$$\underset{\text{ácido débil}}{CH_3{-}\ddot{\underset{..}{O}}H} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{base fuerte}}{CH_3\ddot{\underset{..}{O}}{:}^-}$$

En la reacción de un ácido con una base, el equilibrio generalmente está desplazado hacia la formación de los ácidos y bases *débiles*. Por ejemplo, en las reacciones anteriores, el H_3O^+ es un ácido más débil que el HCl, pero un ácido más fuerte que el CH_3OH; esto conlleva que el H_2O sea una base más fuerte que el Cl^-, pero más débil que el CH_3O^-.

TABLA 1.5 Fuerza relativa de algunos ácidos inorgánicos y orgánicos frecuentes, y sus bases conjugadas

	Ácido				Base conjugada		K_a	pK_a
más fuerte ácidos fuertes	HCl ácido clorhídrico	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	Cl^- ion cloruro	bases más débiles	1.6×10^2	-2.2
	HF ácido fluorhídrico	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	F^- ion fluoruro		6.8×10^{-4}	3.17
	$H{-}C({=}O){-}OH$ ácido fórmico	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$H{-}C({=}O){-}O^-$ ion formiato		1.7×10^{-4}	3.76
	$CH_3{-}C({=}O){-}OH$ ácido acético	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$CH_3{-}C({=}O){-}O^-$ acetano ion		1.8×10^{-5}	4.74
ácidos débiles	$H{-}C{\equiv}N{:}$ ácido cianhídrico	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$^-{:}C{\equiv}N{:}$ ion cianuro		6.0×10^{-10}	9.22
	$^+NH_4$ ion amonio	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$:NH_3$ amoniaco		5.8×10^{-10}	9.24
	$CH_3{-}OH$ alcohol metílico	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	CH_3O^- metóxido ion		3.2×10^{-16}	15.5
	H_2O agua	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	HO^- ion hidróxido		1.8×10^{-16}	15.7
muy débil	NH_3 amoniaco	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$^-{:}\ddot{N}H_2$ ion amiduro		10^{-33}	33
no ácido	CH_4 metano	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$^-{:}CH_3$ anión metilo		$<10^{-40}$	>40
más débil						bases más fuertes		

La fuerza de una base se mide de forma similar a la de los ácidos, usando la constante de equilibrio de la reacción de hidrólisis:

$$\underset{\text{base conjugada}}{A^-} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{\text{ácido conjugado}}{HA} + OH^-$$

La constante de equilibrio (K_b) para esta reacción se conoce con el nombre de *constante de disociación de la base* para la base A^-. Debido a que esta constante tiene un amplio rango de valores, frecuentemente se expresa en forma logarítmica. El pK_b se define como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la K_b.

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \qquad pK_b = -\log_{10} K_b$$

Cuando se multiplica K_a por K_b, se puede apreciar cómo la acidez de un ácido está relacionada con la basicidad de su base conjugada:

Las propiedades ácido-base de muchos productos naturales son importantes de cara a su aislamiento, a su distribución en el cuerpo y a justificar sus efectos terapéuticos. Por ejemplo, la morfina (p. 2), que se aísla de las adormideras (opio), llega al cerebro como base libre, en la que el nitrógeno no está cargado. Sin embargo, son sus especies cargadas las que actúan como analgésicas.

$$(K_a)(K_b) = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}\,\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

constante del producto de ionización del agua

$$(K_a)(K_b) = 10^{-14}$$

Aplicando logaritmos:

$$pK_a + pK_b = -\log 10^{-14} = 14$$

El producto de K_a por K_b siempre es igual a la constante del producto iónico del agua, 10^{-14}. Si el valor de K_a es grande, el valor de K_b será pequeño; es decir, cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. De forma similar, un valor pequeño de K_a (ácido débil) implica un valor grande de K_b (base fuerte).

Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada.

Cuanto más débil es un ácido, más fuerte es su base conjugada.

Las reacciones ácido-base favorecen la formación de ácidos más débiles y/o bases más débiles.

SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

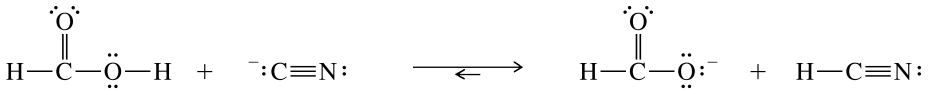
Un ácido donará un protón a la base conjugada de cualquier ácido que sea más débil (menor K_a o mayor pK_a).

PROBLEMA 1.15 (parcialmente resuelto)

Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones ácido-base. Utilice la información de la Tabla 1.5 para predecir si el equilibrio favorecerá a los reactivos o a los productos.

(a) $HCOOH + {}^-CN$ **(b)** $CH_3COO^- + CH_3OH$
(c) $CH_3OH + NaNH_2$ **(d)** $NaOCH_3 + HCN$
(e) $HCl + H_2O$ **(f)** $H_3O^+ + CH_3O^-$

Solución para (a): el ión cianuro es la base conjugada del HCN; puede aceptar un protón del ácido fórmico:



ácido fórmico (ácido fuerte) — ión cianuro (base fuerte) — ión formiato (base débil) — ácido cianhídrico (ácido débil)

Observando la Tabla 1.5, se aprecia que el ácido fórmico ($pK_a = 3.76$) es un ácido más fuerte que el HCN ($pK_a = 9.22$) y que el cianuro es una base más fuerte que el formiato. Resultan favorecidos, pues, los productos ácido y base más débiles.

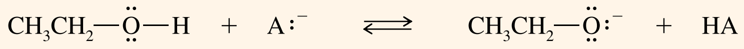
PROBLEMA RESUELTO 1.4

Cada uno de los compuestos siguientes puede actuar como un ácido. Escriba la reacción de cada compuesto con una base general (A^-) y la estructura de Lewis de la base conjugada que se obtiene.

(a) CH_3CH_2OH (b) CH_3NH_2 (c) CH_3COOH

SOLUCIÓN

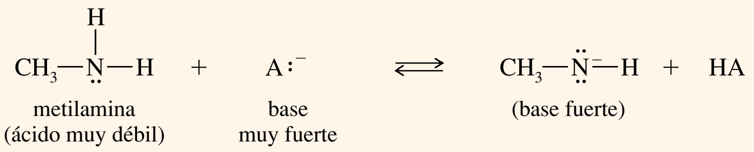
(a) El etanol (CH_3CH_2OH) puede perder el protón del grupo O—H para formar una base conjugada que es un ión orgánico análogo al ión hidroxilo.



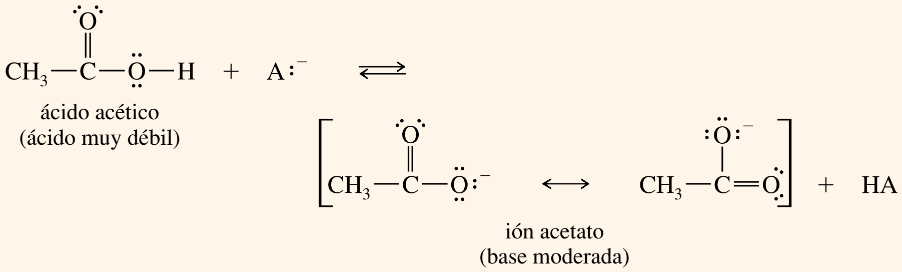
etanol (ácido débil) — base — etóxido (base fuerte)

(Los protones del grupo C—H son mucho menos ácidos que los protones del grupo O—H, porque el carbono es menos electronegativo que el oxígeno y, por lo tanto, la carga negativa es menos estable en el carbono.)

(b) La metilamina (CH_3NH_2) es un ácido muy débil. Una base muy fuerte le puede sustraer un protón y dar lugar a una base conjugada fuerte.



(c) El ácido acético (CH_3COOH) es un ácido moderadamente fuerte. Su base conjugada es el ión acetato que está estabilizado por resonancia.

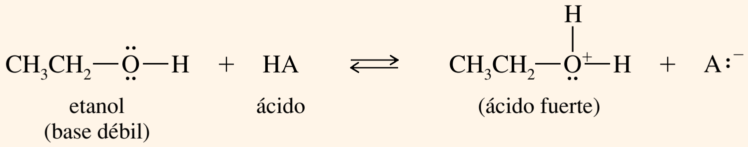


PROBLEMA RESUELTO 1.5

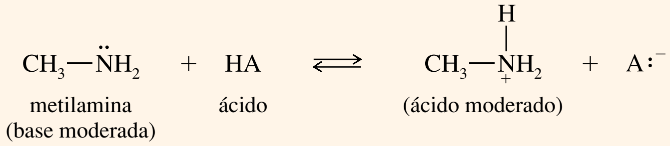
Cada uno de los compuestos del Problema resuelto 1.4 también pueden reaccionar como una base. Escriba la reacción de cada compuesto con un ácido general (HA) y las estructuras de Lewis del ácido conjugado que se obtiene.

SOLUCIÓN

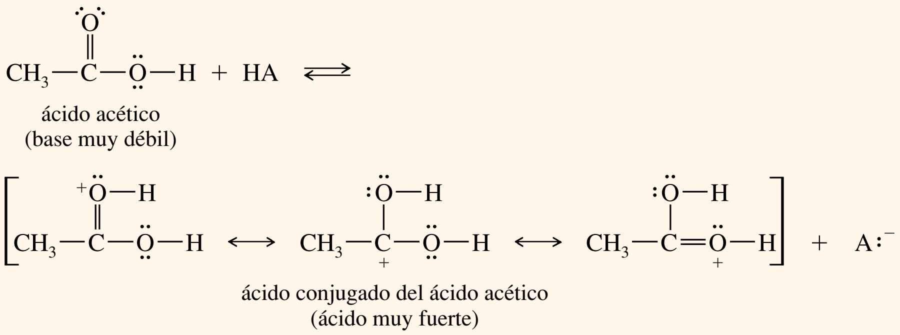
(a) El etanol puede protonarse en su átomo de oxígeno. Observe que uno de los pares solitarios del oxígeno forma el nuevo enlace O—H.



(b) El átomo de nitrógeno de la metilamina tiene un par de electrones que pueden enlazarse con un protón.



(c) El ácido acético tiene electrones no enlazantes en los dos átomos de oxígeno. Cada uno de estos átomos de oxígeno podría protonarse, pero la protonación de oxígeno que forma parte del doble enlace está favorecida porque la protonación de este oxígeno da lugar a un ácido conjugado simétrico y estabilizado por resonancia.



PROBLEMA 1.16

El Problema resuelto 1.5(c) muestra la protonación del oxígeno con doble enlace del ácido acético. Escriba el producto obtenido de la protonación en el otro oxígeno (—OH). Explique por qué la protonación del oxígeno con doble enlace está favorecida.

PROBLEMA 1.17

(a) Ordene por orden decreciente de acidez el etanol, la metilamina y el ácido acético.
(b) Ordene por orden decreciente de basicidad el etanol, la metilamina (pK_b = 3.36) y el ión etóxido ($CH_3CH_2O^-$). En cada caso, explique las razones de este orden.

1.13C Efectos estructurales en la acidez

Cuando se observa una estructura, ¿cómo se puede predecir si el compuesto será un ácido fuerte o débil, o bien si no tendrá nada de carácter ácido? Según la teoría de Brönsted-Lowry, un ácido (HA) es un compuesto que ha de contener un átomo de hidrógeno que puede ser cedido como un protón. Un ácido fuerte debe formar una base conjugada estable ($A:^-$) después de perder el protón.

La estabilidad de la base conjugada es una buena guía para conocer la fuerza del ácido. Los aniones más estables tienden a ser bases más débiles y sus ácidos conjugados tienden a ser ácidos más fuertes. Algunos de los factores que afectan a la estabilidad de las bases conjugadas son la electronegatividad, el tamaño y la resonancia.

Electronegatividad Cuanto más electronegativo sea un elemento, será capaz de adquirir una carga negativa con más facilidad, lo que dará lugar a una base conjugada más estable y a un ácido fuerte. La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en la tabla periódica.

Electronegatividad C < N < O < F

aumento de la electronegatividad →

Estabilidad $^-CH_3$ < $^-NH_2$ < ^-OH < ^-F

Acidez H—CH_3 < H—NH_2 < H—OH < H—F

aumento de la acidez →

Basicidad $^-CH_3$ > $^-NH_2$ > ^-OH > ^-F

← aumento de la basicidad

Tamaño La carga negativa de un anión es más estable cuando se distribuye sobre una región del espacio más amplia. Si se considera una columna de la tabla periódica, la acidez aumenta hacia abajo, a medida que el tamaño de los elementos aumenta.

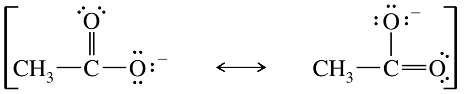
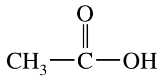
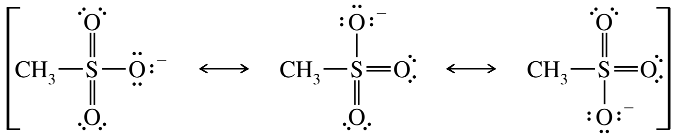
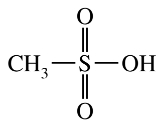
Acidez H—F < H—Cl < H—Br < H—I

aumento de la acidez →

Estabilidad F^- < Cl^- < Br^- < I^-

aumento del tamaño →

Estabilización por resonancia La carga negativa de una base conjugada puede estar deslocalizada entre dos o más átomos, y estabilizada por resonancia. Dependiendo de la electronegatividad que tengan esos átomos y de cómo se comparta esa carga, la deslocalización por resonancia con frecuencia es el efecto dominante que ayuda a la estabilización del anión. Observe las bases conjugadas siguientes:

Base conjugada	Ácido	pK_a
$CH_3CH_2—\ddot{O}:^-$ ión etóxido	$CH_3CH_2—OH$ etanol	15.9 (ácido débil)
 ión acetato	 ácido acético	4.74 (ácido moderado)
 ión metanosulfonato	 ácido metanosulfónico	−1.2 (ácido fuerte)

El ión etóxido es el más fuerte de las tres bases anteriores. El etóxido tiene una carga negativa localizada en un átomo de oxígeno; el ión acetato tiene una carga negativa compartida por dos átomos de oxígeno y el ión metanosulfonato tiene una carga negativa extendida sobre tres átomos de oxígeno. Los valores de los pK_a de los ácidos conjugados de esos aniones muestran que los ácidos son más fuertes si su desprotonación da lugar a bases conjugadas estabilizadas por resonancia.

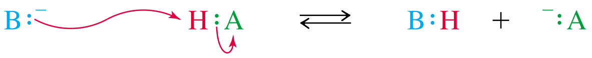
PROBLEMA 1.18

Escriba las ecuaciones correspondientes a las reacciones ácido-base siguientes. Señale los ácidos y bases conjugados y justifique, si es el caso, su estabilización por resonancia escribiendo las posibles formas resonantes. Prediga si el equilibrio está desplazado hacia los reactivos o hacia los productos.

(a) $CH_3CH_2OH + CH_3NH^-$
(b) $CH_3CH_2COOH + CH_3NHCH_3$
(c) $CH_3OH + H_2SO_4$
(d) $NaOH + H_2S$
(e) $CH_3NH_3^+ + CH_3O^-$
(f) $CH_3O^- + CH_3COOH$
(g) $CH_3SO_3^- + CH_3COOH$

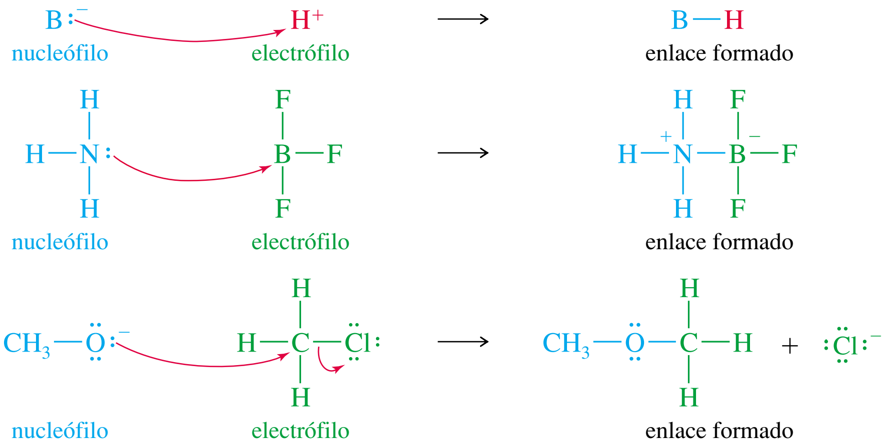
1.14 Ácidos y bases de Lewis

La definición de Brönsted-Lowry de ácidos y bases depende de la transferencia de un protón del ácido a la base. La base utiliza un par de electrones no enlazantes para formar un enlace con el protón. G. N. Lewis pensó que esta clase de reacciones no necesitaba obligatoriamente un protón para tener lugar. Una base podría usar su par solitario de electrones para enlazarse a algún otro átomo deficiente en electrones. En efecto, puede haber reacciones ácido-base desde el punto de vista de los *enlaces* que se forman y rompen, sin necesidad de que se transfiera un protón. La siguiente reacción muestra la transferencia del protón haciendo hincapié en los enlaces que se forman y que se rompen. Los químicos orgánicos utilizan de forma rutinaria flechas curvadas para mostrar el movimiento de los electrones que participan,



Las **bases de Lewis** son especies con electrones no enlazantes que pueden ser cedidos para formar nuevos enlaces. Los **ácidos de Lewis** son especies que pueden aceptar esos pares de electrones para formar nuevos enlaces. Debido a que un ácido de Lewis *acepta* un par de electrones, se le conoce como **electrófilo**, palabra derivada del griego, que significa «amante de electrones». A la base de Lewis se le llama **nucleófilo**, o «amante de los núcleos», ya que cede electrones a un núcleo que tenga un orbital vacío (o prácticamente vacío). En este libro, a veces se usan caracteres coloreados para enfatizar: azul para los nucleófilos, verde para los electrófilos y ocasionalmente rojo para los protones ácidos.

Las definiciones ácido-base de Lewis incluyen reacciones que no tienen ninguna relación con los protones. A continuación se muestran algunos ejemplos de reacciones ácido-base de Lewis. Observe que los ácidos y las bases de Brönsted-Lowry también están incluidos dentro de la definición de Lewis, siendo el protón un electrófilo. Las flechas curvadas (rojas) se usan para mostrar el movimiento de los electrones, generalmente desde el nucleófilo al electrófilo.

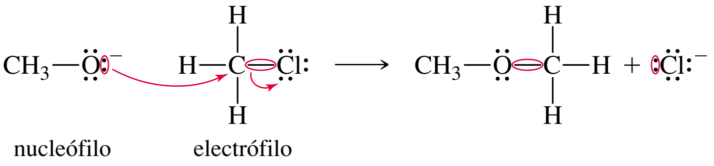


Algunos de los términos asociados con los ácidos y bases poseen significados específicos en química orgánica. Cuando un químico orgánico utiliza el término *base*, normalmente quiere decir «aceptor de protones» (una base de Brönsted-Lowry). De manera similar, el término *ácido* normalmente implica a un protón ácido (un ácido de Brönsted-Lowry). Cuando una reacción ácido-base implica la formación de un enlace con otro elemento (especialmente carbono), un químico orgánico denomina al donador de electrones *nucleófilo* (base de Lewis) y al aceptor de electrones, *electrófilo* (ácido de Lewis).

Las **flechas curvadas** se utilizan para mostrar el movimiento de un par de electrones *desde el donador de electrones al aceptor de electrones*. El movimiento de cada par de electrones implicado en formar o romper enlaces se indica por sus propias flechas separadas, como se muestra en las reacciones anteriores. En este libro, estas flechas curvadas se dibujan siempre en rojo. En la reacción anterior del CH_3O^- con CH_3Cl, una flecha curvada muestra el par solitario del oxígeno formando un enlace con el carbono; otra flecha curvada muestra que el par enlazante del C—Cl se separa del átomo de carbono y se transforma en un par solitario formando el ión Cl^-.

SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Utilice una flecha curvada para cada par de electrones que participen en la reacción.



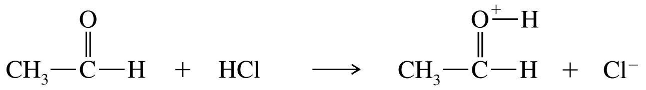
La flecha curvada se usa universalmente para seguir el camino del movimiento de los electrones en las reacciones; en este libro también se ha utilizado (en la Sección 1.9, por ejemplo) para seguir el movimiento de los electrones en las estructuras de resonancia, con objeto de representar el supuesto «flujo electrónico» cuando se pasaba de una estructura de resonancia a otra. Recuerde que los electrones no «fluyen» en las estructuras de resonancia, simplemente están deslocalizados. Este formalismo de las flechas nos ayuda, sin embargo, a comprender la interconversión entre las formas resonantes. Estas flechas curvadas se usan constantemente para seguir el camino de los electrones, tanto en el cambio de reactivos a productos como cuando imaginamos nuevas estructuras resonantes adicionales de un híbrido de resonancia.

PROBLEMA 1.19 (parcialmente resuelto)

En las siguientes reacciones ácido-base:

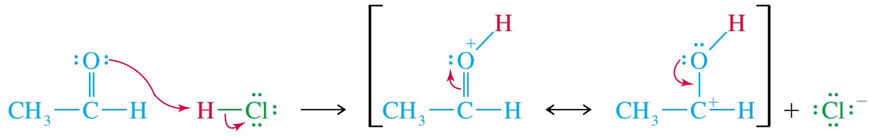
(1) Determine qué especies actúan como ácidos y cuáles como bases.
(2) Utilice las flechas curvadas para mostrar el movimiento de los pares de electrones de las reacciones, así como el movimiento imaginario de electrones en los híbridos de resonancia de los productos.

(3) Indique qué reacciones son las más apropiadas para poderlas incluir dentro de las reacciones ácido-base de Brönsted-Lowry.

(a) 

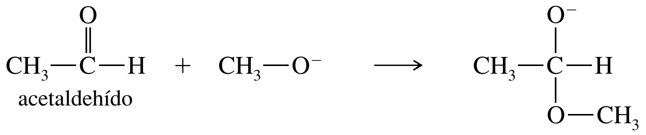
acetaldehído

En esta reacción hay transferencia del protón del HCl al grupo C═O del acetaldehído, por tanto, es una reacción ácido-base de Brönsted-Lowry, donde el HCl actúa como ácido (donador de protones) y el acetaldehído actúa como base (aceptor de protones). Antes de dibujar una flecha curvada, recuerde que las flechas deben mostrar el movimiento de los electrones *desde* el donador del par de electrones (la base) *hasta* el aceptor del par de electrones (el ácido). Una flecha debe ir *desde* los electrones no enlazantes del acetaldehído *hasta* el átomo de hidrógeno del HCl y el enlace del ácido clorhídrico se ha de romper, con la formación del ión cloruro que ha captado los electrones del enlace H—Cl. Dibujar las flechas es fácil después de haber representado correctamente estructuras de Lewis de todos los reactivos y productos.



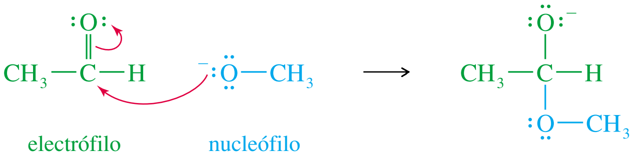
base ácido más importante menos importante

Las formas de resonancia del producto muestran que un par de electrones puede moverse entre el átomo de oxígeno y el enlace pi del C═O. La carga positiva está deslocalizada sobre los átomos de carbono y de oxígeno, con la mayor parte de la carga positiva sobre el oxígeno, ya que todos los octetos están completos en esa estructura de resonancia.

(b) 

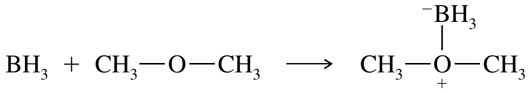
acetaldehído

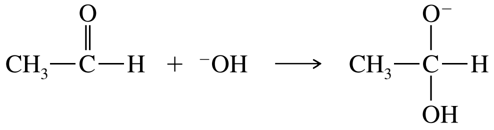
En este caso, ningún protón se ha transferido, por lo que no es una reacción ácido-base de Brönsted-Lowry. En su lugar, se ha formado un enlace entre el átomo de carbono del grupo C═O y el átomo de oxígeno del grupo CH_3—O^-. Dibujar las estructuras de Lewis ayuda a ver que el grupo CH_3—O^- (el nucleófilo en esta reacción) cede los electrones para formar el nuevo enlace con el acetaldehído (el electrófilo). Este resultado concuerda con la intuición de que un ión cargado negativamente es probablemente rico en electrones y por tanto un donador de electrones.

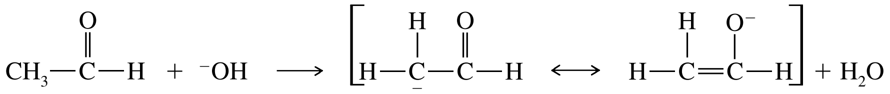


electrófilo nucleófilo

Observe que el acetaldehído actúa como nucleófilo (base) en (a) y como electrófilo en (b). Como la mayoría de los compuestos orgánicos, el acetaldehído puede ser tanto un ácido como una base. Actúa como una base si se le añade un ácido lo suficientemente fuerte para que ceda un par electrones o capte un protón.

(c) 

(d) 

(e) 

(f) $CH_3-NH_2 + CH_3-Cl \longrightarrow CH_3-\overset{+}{N}H_2-CH_3 + Cl^-$

SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Las flechas curvadas se utilizan en los mecanismos para mostrar el *flujo de electrones* y no el movimiento de los átomos. Estas flechas curvadas se usarán constantemente a lo largo de este curso.

Glosario del Capítulo 1

Cada capítulo finaliza con un glosario que recoge los términos nuevos más importantes del capítulo. Estos glosarios son más que un diccionario en el que se buscan términos desconocidos conforme se los vaya encontrando (el índice sirve para este propósito). El glosario es una de las herramientas para revisar el capítulo, se puede leer cuidadosamente para saber si se entienden y se recuerdan todos los términos químicos mencionados. Cualquier concepto que no resulte familiar debería ser revisado volviendo a la página que aparece numerada en el mismo.

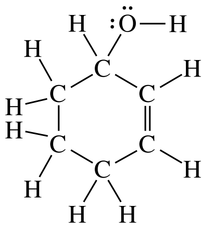
Ácido conjugado El ácido que resulta de la protonación de una base. (p. 23)
Ácido de Lewis, base de Lewis. *Véase* **ácidos** y **bases**.
Ácidos y **bases** (pp. 21-31)

(definiciones de **Arrhenius**)	**Ácido:** se disocia en agua par dar H_3O^+.
	Base: se disocia en agua para dar OH^-.
(definiciones de **Brönsted-Lowry**)	**Ácido:** donador de protones.
	Base: aceptor de protones.
(definiciones de **Lewis**)	**Ácido:** aceptor de un par de electrones (electrófilo).
	Base: donador de un par de electrones (nucleófilo).

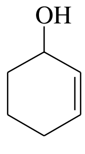
Base conjugada La base que resulta de la pérdida de un protón de un ácido. (p. 23)
Cargas formales Método para hacer un seguimiento de las cargas, el cual permite mostrar qué carga habría en una determinada estructura de Lewis. (p. 11)
Densidad electrónica Probabilidad relativa de encontrar un electrón en una cierta región del espacio. (p. 3)
Electrófilo Aceptor de un par de electrones. (p. 29)
Electronegatividad Medida de la capacidad de un elemento para atraer electrones. Los elementos con electronegatividades más altas atraen a los electrones con más fuerza. (p. 10)
Electrones de valencia Electrones que se encuentran en la capa externa más alejada del núcleo. (p. 6)
Electrones no enlazantes Electrones de valencia que no se utilizan en el enlace. A un par de electrones no enlazantes con frecuencia se le denomina **par solitario**. (p. 7)
Enlace covalente Enlace que se forma por la compartición de electrones en la región que hay entre dos núcleos. (p. 7)

Enlace sencillo: enlace covalente en el que se comparte un par de electrones. (p. 8)
Enlace doble: enlace covalente en el que se comparte dos pares de electrones. (p. 8)
Enlace triple: enlace covalente en el que se comparte tres pares de electrones. (p. 8)

Enlace covalente polar Enlace covalente en el que los electrones se comparten de forma desigual. Cuando los electrones están igualmente compartidos se llama **enlace covalente no polar**. (p. 9)
Enlace iónico Enlace que se produce por la atracción de iones que tienen carga opuesta. El enlace iónico normalmente da lugar a la formación de una gran estructura cristalina en tres dimensiones. (p. 7)
Estructura de Lewis Fórmula estructural que muestra todos los electrones de valencia, con los enlaces simbolizados por líneas (—) o por pares de puntos, y los electrones no enlazantes simbolizados por puntos. (p. 7)



estructura de Lewis del 2-ciclohexenol



2-ciclohexenol
fórmula lineoangular equivalente

Flechas curvadas El dibujar flechas curvadas es un método que se utiliza para seguir el camino de los electrones cuando se mueven desde el nucleófilo al electrófilo (o dentro de una molécula) durante el transcurso de una reacción. (p. 30)
Fórmula empírica Relación numérica de los átomos en un compuesto. (p. 20). *Véase* también **fórmula molecular.**
Fórmula lineoangular (estructura esquelética o de barras) Fórmula estructural con enlaces representados por líneas; los átomos de carbono son los puntos de encuentro entre dos líneas o el final de la línea cuando está en el extremo de la cadena. Los átomos de nitrógeno, de oxígeno y los halógenos se representan, pero los átomos de hidrógeno no. Se supone que cada átomo de carbono tiene los hidrógenos suficientes para que en total tenga cuatro enlaces. (p. 19)

Fórmula molecular Número de átomos de cada elemento que forman parte de una molécula de un compuesto. La **fórmula empírica** simplemente da la relación de los átomos de los diferentes elementos. Por ejemplo, la fórmula molecular de la glucosa es $C_6H_{12}O_6$; su fórmula empírica es CH_2O. Ni la fórmula empírica ni la fórmula molecular dan información estructural. (p. 4)
Fórmulas estructurales Una **fórmula estructural completa** (tal como una estructura de Lewis) muestra todos los átomos y enlaces en la molécula. Una **fórmula estructural condensada** muestra cada átomo central y los átomos con los que está enlazado. Una **fórmula lineoangular** supone que hay un átomo de carbono donde dos líneas se encuentren, o donde la línea comience o termine. Véanse los ejemplos de la Sección 1.10. (p. 17)
Híbrido de resonancia Molécula o ión para el cual se pueden representar dos o más estructuras de Lewis válidas, diferenciándose solamente en la posición de los electrones de valencia. Estas estructuras de Lewis se conocen como **formas de resonancia** o **estructuras de resonancia**. Las formas de resonancia individuales no existen, pero se puede estimar sus energías relativas. A las estructuras más importantes (de energía más baja) se las conoce como **contribuyentes mayores**, y a las estructuras menos importantes (energía más alta), como **contribuyentes menores**. Cuando una carga se reparte entre dos o más átomos por resonancia, se dice que está **deslocalizada** y que la molécula está **estabilizada por resonancia**. (pp. 13-16)
Isótopos Átomos con el mismo número de protones pero diferente número de neutrones. Átomos del mismo elemento pero con diferentes masas atómicas. (p. 3)
Mapa de potencial electrostático (MPE) Representación molecular calculada por computador que utiliza colores para mostrar la distribución de carga en una molécula. En la mayoría de los casos, el MPE utiliza el color rojo para indicar las regiones ricas en electrones (potencial electrostático más negativo) y azul para indicar las regiones pobres en electrones (potencial electrostático más positivo). Los colores intermedios naranja, amarillo y verde indican regiones con potenciales electrostáticos intermedios. (p. 10)
Momento dipolar (μ) Medida de la polaridad de un enlace (o una molécula), proporcional al producto de la separación de cargas por la longitud de enlace. (p. 10)
Nodo Región de un orbital con densidad electrónica cero. (p. 4)
Nucleófilo Donador de par de electrones (base de Lewis). (p. 29)
Orbital Estado de energía permitida para un electrón que rodea a un núcleo; función de probabilidad que define la distribución de la densidad electrónica en el espacio. El *principio de exclusión de Pauli* afirma que un orbital sólo puede ser ocupado por dos electrones, como máximo, si los espines de éstos están apareados. (p. 3)
Orbitales degenerados Orbitales con energías idénticas. (p. 4)
Par solitario Par de electrones no enlazantes. (p. 7)
pH Medida de la acidez de una solución, definido como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la concentración de H_3O^+. $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$. (p. 22)
Plano nodal Región plana (plano) del espacio con densidad electrónica cero. (p. 4)
Química orgánica Definición nueva: química de los compuestos de carbono. Definición antigua: estudio de los compuestos derivados de los organismos vivos y sus productos naturales. (p. 1)
Regla de Hund Cuando hay dos orbitales o más con la misma energía (orbitales degenerados) vacíos, la configuración de energía más baja se consigue colocando los electrones en orbitales diferentes (con espines paralelos), mejor que colocándolos apareados en el mismo orbital. (p. 6)
Regla del octeto Los átomos generalmente se enlazan para que sus capas de valencia se completen con electrones (configuración de gas noble). Para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica, esta configuración tiene ocho electrones de valencia. (p. 6)
Valencia Número de enlaces que normalmente forma un átomo. (p. 9)
Vitalismo Creencia en que la síntesis de compuestos orgánicos requiere la presencia de una «fuerza vital». (p. 1)

Pautas esenciales para resolver los problemas del Capítulo 1

1. Escribir e interpretar las fórmulas estructurales de Lewis, condensadas y lineoangulares. Indicar qué átomos tienen cargas formales.
2. Escribir formas de resonancia y usarlas para predecir la estabilidad.
3. Calcular fórmulas empíricas y moleculares de composiciones elementales.
4. Predecir la acidez y la basicidad relativa basada en la estructura, en el enlace y en la resonancia de los pares ácido-base conjugados.
5. Calcular, usar e interpretar los valores de K_a y pK_a.
6. Identificar nucleófilos (bases de Lewis) y electrófilos (ácidos de Lewis) y escribir ecuaciones de reacciones ácido-base de Lewis utilizando flechas curvadas para mostrar el flujo de los electrones.

Problemas

Es fácil engañarse a uno mismo pensando que se entiende la química orgánica cuando realmente no se entiende. Según se van leyendo a lo largo de este libro, todos los conceptos y las ideas pueden tener sentido, pero todavía no se ha aprendido a combinar y a usar esos conceptos e ideas. Un examen es un trance duro para darse cuenta de que realmente no se han entendido los contenidos.

La mejor forma de aprender química orgánica es aplicarla. Por supuesto se necesita leer y releer todo el material del capítulo, pero este nivel de entendimiento es justamente el comienzo. Se proponen problemas para poder trabajar con las ideas, aplicándolas a nuevos compuestos y reacciones que no se han visto con anterioridad. Al resolver problemas, uno se ve obligado a utilizar los conceptos y a entender lo que antes no se había comprendido, también se aumenta el nivel de autoestima y de habilidad para realizar los exámenes.

En cada capítulo se incluyen varias clases de problemas. Hay problemas dentro de los capítulos, que se introducen como ejemplos y explican cómo se han de resolver. Se ha de realizar ese tipo de problemas según se vaya leyendo el capítulo para asegurarse de que se han entendido los conceptos. Las soluciones de muchos de estos problemas se encuentran al final de libro. Los Problemas del final de cada capítulo proporcionan una experiencia adicional en el uso de los conceptos y obligan a pensar con detenimiento sobre las ideas expuestas en el texto. Para algunos de estos problemas se incluyen soluciones breves al final del libro, sin embargo, se pueden encontrar soluciones más detalladas de los mismos en el *Manual de Soluciones*.

Estudiar química orgánica sin resolver problemas es como lanzarse al aire sin paracaídas. Al principio parece divertido, pero después puede resultar duro para aquellos que carezcan de preparación.

1.20 Defina y ponga un ejemplo para cada término:
(a) isótopos **(b)** orbital **(c)** nodo
(d) orbitales degenerados **(e)** electrones de valencia **(f)** enlace iónico
(g) enlace covalente **(h)** estructura de Lewis **(i)** electrones no enlazantes
(j) enlace sencillo **(k)** enlace doble **(l)** enlace triple
(m) enlace polar **(n)** cargas formales **(o)** formas de resonancia
(p) fórmula molecular **(q)** fórmula empírica **(r)** ácido y base de Arrhenius
(s) ácido y base de Brönsted-Lowry **(t)** ácido y base de Lewis **(u)** electrófilo
(v) nucleófilo

1.21 Nombre el elemento que corresponda a cada configuración electrónica.
(a) $1s^2\,2s^2\,2p^2$ **(b)** $1s^2\,2s^2\,2p^4$ **(c)** $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3$ **(d)** $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$

1.22 Hay una pequeña sección de la tabla periódica que se debe conocer en química orgánica. Escriba de memoria esta parte, realizando los siguientes pasos:
(a) Haga una lista, de memoria, de los elementos de las dos primeras filas de la tabla periódica, junto con su número de electrones de valencia.
(b) Use esta lista para construir las dos primeras filas de la tabla periódica.
(c) Los compuestos orgánicos a veces contienen azufre, fósforo, cloro, bromo y yodo. Añada estos elementos a la tabla periódica.

1.23 Para cada compuesto, diga si el enlace es covalente, iónico, o intermedio entre covalente e iónico.
(a) NaCl **(b)** NaOH **(c)** CH_3Li **(d)** CH_2Cl_2 **(e)** $NaOCH_3$ **(f)** HCO_2Na **(g)** CF_4

1.24 **(a)** El PCl_3 y el PCl_5 son compuestos estables. Escriba la estructura de Lewis para los dos compuestos.
(b) El NCl_3 es un compuesto conocido, pero todos los intentos de sintetizar el NCl_5 han fracasado. Escriba las estructuras de Lewis para el NCl_3 y una hipotética para el NCl_5, y explique por qué el NCl_5 es una estructura improbable.

1.25 Escriba una estructura de Lewis para cada una de las especies.
(a) N_2H_4 **(b)** N_2H_2 **(c)** $(CH_3)_4NCl$ **(d)** CH_3CN **(e)** CH_3CHO **(f)** $CH_3S(O)CH_3$
(g) H_2SO_4 **(h)** CH_3NCO **(i)** $CH_3OSO_2OCH_3$ **(j)** $CH_3C(NH)CH_3$ **(k)** $(CH_3)_3CNO$

1.26 Escriba una estructura de Lewis para cada compuesto. Incluya todos los pares de electrones no enlazantes.
(a) $CH_3CHCHCH_2CHCHCOOH$ **(b)** $NCCH_2COCH_2CHO$
(c) $CH_2CHCH(OH)CH_2CO_2H$ **(d)** $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_2CH_3)_2CHO$

1.27 Escriba la fórmula lineoangular de todos los compuestos del Problema 1.26.

1.28 Escriba las estructuras de Lewis para:
(a) dos compuestos de fórmula C_4H_{10} **(b)** dos compuestos de fórmula C_2H_7N
(c) dos compuestos de fórmula $C_3H_8O_2$ **(d)** dos compuestos de fórmula C_2H_4O

1.29 Represente una fórmula estructural completa y una fórmula estructural condensada para:
(a) tres compuestos de fórmula C_3H_8O **(b)** cinco compuestos de fórmula C_3H_6O

1.30 Alguna de las siguientes fórmulas moleculares corresponde a compuestos estables. Represente, cuando sea posible, una estructura estable para cada fórmula.

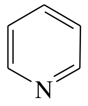
CH_2 CH_3 CH_4 CH_5

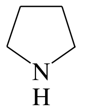
C_2H_2 C_2H_3 C_2H_4 C_2H_5 C_2H_6 C_2H_7

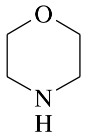
C_3H_3 C_3H_4 C_3H_5 C_3H_6 C_3H_7 C_3H_8 C_3H_9

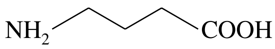
Proponga una regla general que dé el número de átomos de hidrógeno en los hidrocarburos estables.

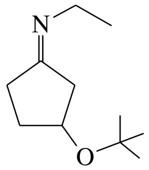
1.31 Representa estructuras de Lewis completas, incluyendo pares solitarios, para los siguientes compuestos:

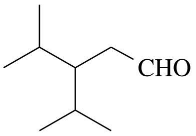
(a) 
piridina

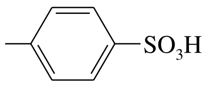
(b) 
pirrolidina

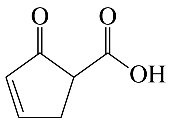
(c) 
morfina

(d) 
ácido γ-aminobutírico
(neurotransmisor)

(e) 

(f) 

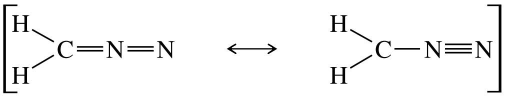
(g) 

(h) 

1.32 Escriba la fórmula molecular de todos los compuestos del Problema 1.31.

1.33 Un compuesto X, aislado de la lanolina (grasa de la lana de oveja), tiene un fuerte aroma a calcetines sucios sudados. Un análisis cuidadoso mostró que el compuesto X contenía un 62.0% de carbono y un 10.4% de hidrógeno. No se encontró nitrógeno ni halógenos.
(a) Escriba la fórmula empírica del compuesto X.
(b) La determinación del peso molecular mostró que el compuesto X tenía un peso molecular aproximadamente igual a 117; encuentre la fórmula molecular del compuesto X.
(c) Hay muchas estructuras posibles que tienen esa fórmula molecular. Represente las fórmulas estructurales completas de cuatro de ellas.

1.34 Para cada una de las siguientes estructuras:
(1) Represente una estructura de Lewis, poniendo también los electrones no enlazantes.
(2) Calcule la carga formal de todos los átomos excepto del hidrógeno. Todos son eléctricamente neutros excepto aquellos en los que se indica su carga.

(a) 

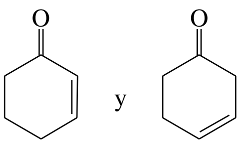
(b) $(CH_3)_3NO$
(óxido de trimetilamina)

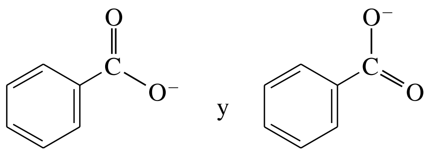
(c) $[CH_2{=}CH{-}CH_2]^+$ **(d)** CH_3NO_2 **(e)** $[(CH_3)_3O]^+$

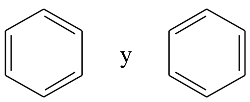
1.35 (1) Teniendo en cuenta la electronegatividad, establezca la dirección de los momentos dipolares de los siguientes enlaces.
(2) En cada caso, prediga si el momento dipolar es relativamente grande o pequeño.

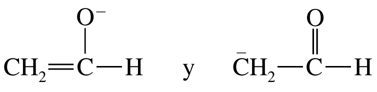
(a) C—Cl **(b)** C—H **(c)** C—Li **(d)** C—N **(e)** C—O
(f) C—B **(g)** C—Mg **(h)** N—H **(i)** O—H **(j)** C—Br

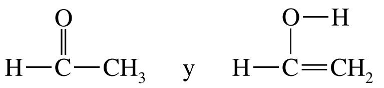
1.36 Determine si los siguientes pares de estructuras son diferentes compuestos o solamente formas de resonancia del mismo compuesto.

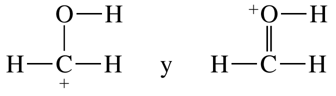
(a) 

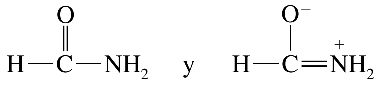
(b) 

(c) 

(d) 

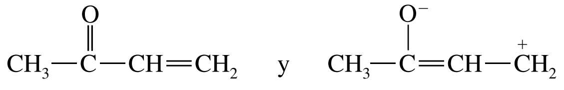
(e) 

(f) 

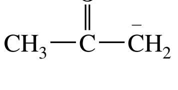
(g) 

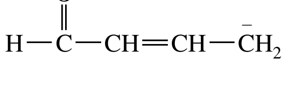
(h) $CH_2{=}C{=}O$ y $H{-}C{\equiv}C{-}OH$

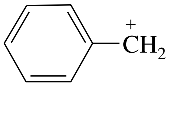
(i) $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$ y $\overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH_2$

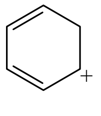
(j) 

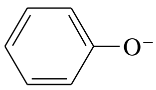
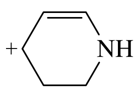
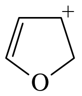
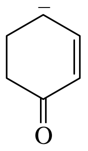
1.37 Represente las formas de resonancia importantes para mostrar la deslocalización de cargas en los iones siguientes:

(a) 

(b) 

(c) 

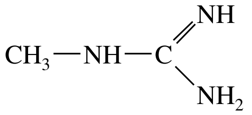
(d) 

(e)  **(f)**  **(g)**  **(h)** 

(i) $CH_3—CH=CH—CH=CH—\overset{+}{C}H—CH_3$ **(j)** $CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_2—\overset{+}{C}H_2$

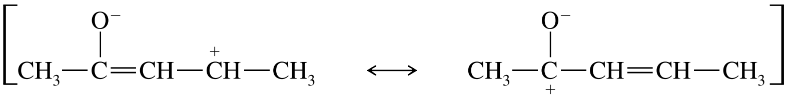
1.38 **(a)** Represente las formas de resonancia para el SO_2 (conectividad O—S—O).
(b) Represente las formas de resonancia para el ozono (conectividad O—O—O).
(c) El dióxido de azufre tiene una forma de resonancia más que el ozono, explique por qué esa estructura no es posible para el ozono.

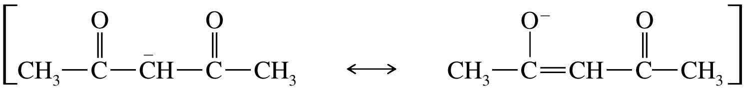
***1.39** El compuesto siguiente puede protonarse en cualquiera de los átomos de nitrógeno, no obstante, uno de esos nitrógenos es mucho más básico que los otros.
(a) Represente las formas de resonancia importantes de los productos de protonación de cada uno de los tres átomos de nitrógeno.
(b) Determine qué átomo de nitrógeno es el más básico.



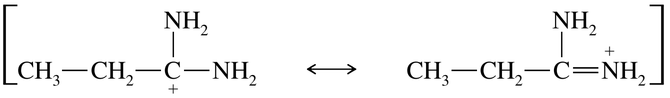
1.40 En los siguientes apartados de formas de resonancia, señale los contribuyentes mayor y menor, y diga qué estructuras tienen la misma energía. Si falta alguna forma de resonancia, añádala.

(a) $[CH_3—\ddot{\overset{-}{C}}H—C≡N: \longleftrightarrow CH_3—CH=C=\ddot{N}:^-]$

(b) 

(c) 

(d) $[CH_3—\overset{-}{C}H—CH=CH—NO_2 \longleftrightarrow CH_3—CH=CH—\overset{-}{C}H—NO_2]$

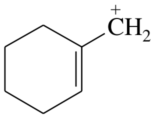
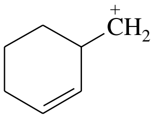
(e) 

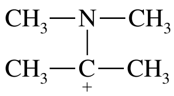
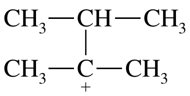
1.41 Para cada par de iones, determine cuál es más estable. Use formas de resonancia para explicar las respuestas.

(a) $CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3$ o $CH_3—\overset{+}{C}H—OCH_3$

(b) $CH_2=CH—\overset{+}{C}H—CH_3$ o $CH_2=CH—CH_2—\overset{+}{C}H_2$

(c) $\overset{-}{C}H_2—CH_3$ o $\overset{-}{C}H_2—C≡N:$

(d)  o 

(e)  o 

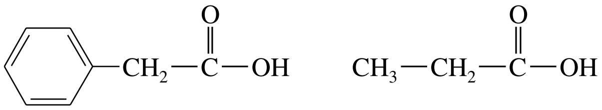
1.42 Ordene las siguientes especies por orden creciente de acidez, explicando las razones de este ordenamiento.

NH_3 H_2SO_4 CH_3OH CH_3COOH

1.43 Ordene las siguientes especies por orden creciente de basicidad, explicando las razones de este ordenamiento.

CH_3O^- CH_3COOH CH_3COO^- $NaOH$ NH_2^- HSO_4^-

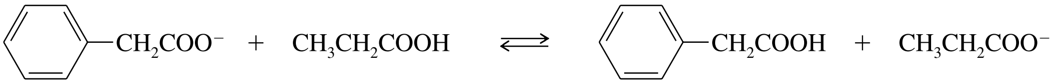
1.44 La K_a del ácido fenilacético es 5.2×10^{-5} y el pK_a del ácido propiónico es 4.87.



ácido fenilacético, $K_a = 5.2 \times 10^{-5}$ ácido propiónico, $pK_a = 4.87$

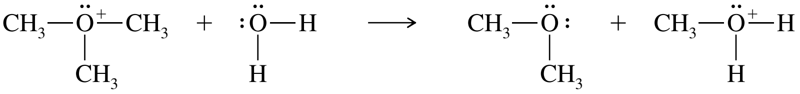
(a) Calcule el pK_a del ácido fenilacético y la K_a del ácido propiónico.

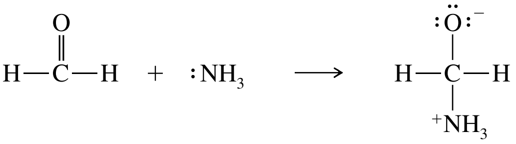
(b) ¿Cuál de los dos ácidos es el más fuerte? Calcule cuánto más fuerte es uno que otro.
(c) Prediga si el siguiente equilibrio favorecerá a los reactivos o a los productos.



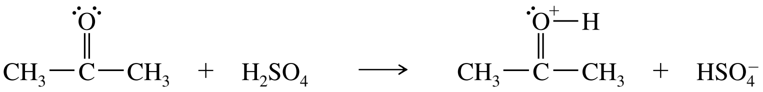
1.45 En las siguientes reacciones ácido-base clasifique los reactivos como ácidos de Lewis (electrófilos) o bases de Lewis (nucleófilos). Utilice flechas curvadas para indicar el movimiento de los pares de electrones en las reacciones.

(a) $CH_3\ddot{\underset{..}{O}}:^- + CH_3—\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow CH_3—\ddot{\underset{..}{O}}—CH_3 + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$

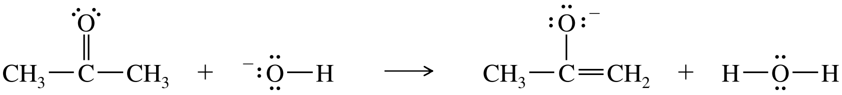
(b) 

(c) 

(d) $CH_3—\ddot{N}H_2 + CH_3—CH_2—\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow CH_3—\overset{+}{N}H_2—CH_2CH_3 + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$

(e) 

(f) $(CH_3)_3CCl + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + {}^-AlCl_4$

(g) 

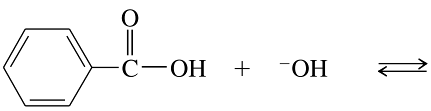
(h) $CH_2{=}CH_2 + BF_3 \longrightarrow \overset{-}{B}F_3—CH_2—\overset{+}{C}H_2$

(i) $\overset{-}{B}F_3—CH_2—\overset{+}{C}H_2 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \overset{-}{B}F_3—CH_2—CH_2—CH_2—\overset{+}{C}H_2$

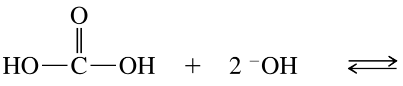
1.46 Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base:

(a) $H_2SO_4 + CH_3COO^- \rightleftharpoons$

(b) $CH_3COOH + (CH_3)_3N: \rightleftharpoons$

(c) 

(d) $(CH_3)_3\overset{+}{N}H + {}^-OH \rightleftharpoons$

(e) 

(f) $H_2O + NH_3 \rightleftharpoons$

(g) $HCOOH + CH_3O^- \rightleftharpoons$

***1.47** El metillitio (CH_3Li) a menudo se usa como base en reacciones orgánicas.
(a) Prediga los productos de la siguiente reacción ácido-base:

$$CH_3CH_2—OH + CH_3—Li \longrightarrow$$

(b) ¿Cuál es el ácido conjugado del CH_3Li? ¿Qué es el CH_3Li?, ¿una base fuerte o débil?

***1.48** En 1984, Edward A. Doisy de la Universidad de Washington extrajo 1 360 kg de ovarios de cerda para aislar unos pocos miligramos de estradiol puro, una potente hormona femenina. Doisy quemó 5.00 mg de esa preciada muestra en oxígeno y encontró que se obtenían 14.54 mg de CO_2 y 3.97 mg de H_2O.
(a) Determine la fórmula empírica del estradiol.
(b) La masa molecular del estradiol se determinó posteriormente y se encontró que era de 272. Determine la fórmula molecular del estradiol.